1862. ANNALEN No. 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXVI.

I. *Ueber den Einfluſs von Spuren fremder Metalle auf die elektrische Leitungsfähigkeit des Quecksilbers, sowie Antwort auf die Bemerkungen des Hrn. R. Sabine zu dieser Arbeit;*

von A. Matthieſsen und C. Vogt.

Der Umstand, daſs Quecksilber, sobald es mit Spuren fremder Metalle legirt ist, eine Zunahme und nicht, wie es bei ganz reinen Metallen der Fall ist, eine Abnahme in der Leitungsfähigkeit zeigt, veranlaſste uns, die folgenden Versuche anzustellen.

Das hierzu benutzte Quecksilber war auf folgende Weise gereinigt. Es wurde eine längere Zeit unter einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul stehen gelassen und vor dem Gebrauche ungefähr eine halbe Stunde lang mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, alsdann mit destillirtem Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Vor Beginn der Untersuchung war es nothwendig, sich zu überzeugen, ob die von Siemens aufgestellte Behauptung[1]), »daſs alle metallischen Verunreinigungen sowie *der absorbirte Sauerstoff* die elektrische Leitungsfähigkeit des Quecksilbers vergröſsern,« richtig sey, da unter diesen Umständen die Gegenwart von atmosphärischer Luft einen störenden Einfluſs auf unsere Versuche ausüben könnte. Wird Sauerstoff in der That von Quecksilber absorbirt? Diese Frage mag durch folgende Versuche beantwortet werden.

I. Quecksilber, welches auf dem Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure behandelt war, wurde mit destillirtem

1) Diese Annalen Bd. 110 S. 1.

Wasser, das vorher zur Austreibung der Luft ausgekocht war, gut gewaschen und sorgfältig mit Fliefspapier getrocknet; ein Theil davon wurde auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang unter fortwährendem Umrühren zur Entfernung aller Feuchtigkeit erwärmt, ein anderer Theil in einem Liebig'schen Trockenapparat bei 100° C. in einem Strome reinen und trocknen Wasserstoffgases getrocknet. Proben von beiden zeigten nicht den leisesten Unterschied in ihrer Leitungsfähigkeit.

II. Eine zweite Portion wurde nach dem Trocknen auf dem Wasserbade in einer Flasche mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur 21 Minuten lang geschüttelt, dann 3 Stunden lang stehen gelassen, während die Flasche noch mit Sauerstoff gefüllt war, und nochmals geschüttelt. Auch dieses Quecksilber besafs dieselbe Leitungsfähigkeit als das obige.

III. Ein dritter Theil von demselben Quecksilber wurde endlich in einer Abdampfschale bei Zutritt von atmosphärischer Luft eine Viertelstunde lang bis zum Kochen erhitzt, um zur Bildung von Suboxyd Gelegenheit zu geben. Auch hier wurde keine Veränderung in der Leitungsfähigkeit gefunden.

Es mag hier erwähnt werden, dafs der Apparat, welchen wir zur Bestimmung der Widerstände anwandten, noch genau 0,01 Proc. in der Leitungsfähigkeit anzeigt.

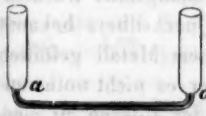
IV. Wenn Quecksilber Sauerstoff absorbirt, so wird es ihn wahrscheinlich, wie geschmolzenes Silber, beim Uebergang in den festen Zustand wieder entlassen. Eines Versuches in dieser Richtung überhob uns eine Angabe von H. Rose, welche er in seiner Abhandlung »Ueber das Spratzen des Silbers[1])« macht: »Ich habe sehr oft bedeutende Mengen von Quecksilber zum Erstarren gebracht, aber dabei nie eine Erscheinung bemerken können, welche Aehnlichkeit mit dem Spratzen des Silbers haben konnte.«

Aus dem Vorhergehenden wird klar geworden seyn, dafs Quecksilber weder Sauerstoff noch Oxyd absorbirt,

1) Diese Annalen Bd. 68 S. 290.

oder, wenn es dieſs thut, doch nur in so geringen Mengen, daſs seine Leitungsfähigkeit dadurch nicht geändert wird. Da wir nun aber finden werden, daſs eine verschwindend kleine Menge fremden Metalls wesentlichen Einfluſs auf die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers hat, so glauben wir zu der Annahme berechtigt zu seyn, daſs reines Quecksilber niemals Sauerstoff absorbirt oder Oxyd des Quecksilbers auflöst. Daſs das Quecksilber nach der Behandlung, welcher wir es unterwarfen, hinlänglich gereinigt war, wurde festgestellt durch eine Vergleichung mit etwas destillirtem Quecksilber, welches nach der Destillation mit verdünnter Salpetersäure digerirt und in einem Strom Wasserstoffgases getrocknet war.

Die Versuche wurden auf folgende Weise angestellt: An Thermometerröhren von ungefähr 300^{mm} Länge wurden weitere Röhren angeschmolzen und dieselben gebogen wie in nebenstehender Figur. In diese weiteren Röhren tauchten gut amalgamirte Kupferdrähte (5^{mm} dick), welche bis auf den Boden reichten und gleich Kupferplatten einen Verschluſs an den Mündungen der Thermometerröhren bei *a* bewirkten. Weil einige der reicheren Amalgame beim Kaltwerden eine festere Consistenz annahmen, wurden die Kupferdrähte vor dem Eintauchen erwärmt. Wir fanden, daſs es keinen Unterschied machte, ob die weiteren Röhren höher oder niedriger mit Quecksilber gefüllt waren. Das Gewicht des für jede Bestimmung angewandten Quecksilbers betrug 50 Grm.



Um übereinstimmende Resultate zu erhalten, wurden folgende Vorsichtsmaaſsregeln genommen:

I. Die Amalgame wurden in der Röhre selbst bereitet. Dieselbe wurde mit der erforderlichen Quantität Quecksilber gefüllt und dessen Widerstand bestimmt; dieſs wurde stets noch einmal wiederholt, um durch die Uebereinstimmung zweier Versuche sicher zu seyn, daſs keine Luftbläschen in der Röhre waren. Alsdann wurde das Metall ent-

weder in fester Form oder, wie es bei den ärmeren Amalgamen der Fall war, eine gewisse Gewichtsmenge von einem Amalgam von bekannter Zusammensetzung hinzugefügt. Während sodann das Rohr eine Viertelstunde lang über einer Bunsen'schen Gaslampe erhitzt wurde, liefs man das Quecksilber fortwährend von einem Schenkel zum andern fliefsen, wobei man indessen die gröfste Sorgfalt anwandte, dafs das Thermometerrohr immer gefüllt blieb; denn sobald das Rohr leer geworden wäre, würde das Amalgam einen Schweif zurückgelassen und man würde dann vergeblich versucht haben, einen zusammenhängenden Faden wiederherzustellen. Es ist beinahe überflüssig hinzuzufügen, dafs die Röhren nach jedesmaligem Gebrauche gut mit Salpetersäure und dann mit destillirtem Wasser ausgewaschen und sorgfältig getrocknet wurden, sowie dafs die Enden von den Kupferdrähten nach jeder Bestimmung gereinigt und, wenn es nothwendig war, von Neuem amalgamirt wurden.

II. Da die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers bekannt war und die Widerstände der mit diesem Metall gefüllten Röhren immer bestimmt wurden, so war es nicht nothwendig, die Länge oder den Durchmesser der Röhren zu messen. Wir erhielten daher besser übereinstimmende Resultate bei den Versuchen mit verschiedenen Röhren, wenn wir ihre Widerstände mit denen, wenn sie mit Quecksilber gefüllt waren, verglichen, als wenn wir ihre Längen und Durchmesser gemessen und diese Daten in Rechnung gebracht hätten.

III. Die zu den Versuchen benutzten Metalle waren rein.

IV. Während der Bestimmungen stand die mit dem Amalgam gefüllte Röhre in einem Wasserbade, dessen Temperatur so nahe als möglich auf 13° C. erhalten wurde. Hierbei wurde die Röhre zuerst in den leeren Trog gesetzt und erst, wenn sie allmählich erkaltet war, das Wasser eingegossen.

V. Jedes Amalgam wurde zweimal dargestellt und sein Widerstand in verschiedenen Röhren bestimmt.

Wir wollen nun in den folgenden Tabellen die erhal-

tenen Resultate geben; die gefundenen und berechneten Werthe sind auf die Gold-Silberlegirung [1]) bezogen, deren Leitungsfähigkeit bei $0^{\circ} = 100$ gesetzt wurde.

Tabelle I. Quecksilber-Wismuth Reihe.

Zu 100 Theilen Quecksilber wurden hinzugefügt Bi	Volumprocente	Beobachtete Leitungsfähigkeit	Temperatur	Mittel der Leitungsfähigkeit	Mittel der Temperatur	Berechnete Leitungsfähigkeit	Differenz
0,05	0,069	10,932 10,932	13°,0 13 ,1	10,932	13°,05	10,908	+ 0,024
0,1	0,138	10,946 10,947	13 ,3 13 ,0	10,9465	13 ,15	10,906	+ 0,040
0,2	0,276	10,984 10,973	12 ,8 13 ,3	10,9785	13 ,05	10,901	+ 0,077
0,5	0,686	11,066 11,063	13 ,5 13 ,4	11,0645	13 ,45	10,890	+ 0,174
1,0	1,36	11,199 11,200	13 ,2 13 ,3	11,1995	13 ,25	10,869	+ 0,330

Tabelle II. Quecksilber-Blei Reihe.

Zu 100 Theilen Quecksilber wurden hinzugefügt Pb	Volumprocente	Beobachtete Leitungsfähigkeit	Temperatur	Mittel der Leitungsfähigkeit	Mittel der Temperatur	Berechnete Leitungsfähigkeit	Differenz
0,01	0,0119	10,920 10,917	13°,2 13 ,2	10,9185	13°,2	10,915	+ 0,003
0,025	0,0298	10,929 10,928	13 ,0 13 ,1	10,9285	13 ,05	10,922	+ 0,006
0,05	0,0596	10,944 10,944	13 ,2 13 ,2	10,944	13 ,2	10,935	+ 0,009
0,1	0,119	10,972 10,973	13 ,3 13 ,3	10,9725	12 ,3	10,960	+ 0,012
0,2	0,238	11,037 11,038	13 ,2 13 ,6	11,0375	13 ,4	11,009	+ 0,028
0,5	0,593	11,219 11,225	13 ,2 13 ,0	11,222	13 ,1	11,157	+ 0,065

1) Diese Annalen Bd. 112 S. 353.

Zu 100 Theilen Quecksilber wurden hinzugefügt Pb	Volumprocente	Beobachtete Leitungsfähigkeit	Temperatur	Mittel der Leitungsfähigkeit	Mittel der Temperatur	Berechnete Leitungsfähigkeit	Differenz
1,0	1,18	11,493 11,497	13°,2 13 ,1	11,495	13°,15	11,402	+ 0,093
2,0	2,33	11,702 11,708	13 ,1 13 ,2	11,705	13 ,15	11,882	— 0,177
4,0	4,55	11,867 11,879	13 ,0 13 ,4	11,873	13 ,2	12,809	— 0,936

Tabelle III. Quecksilber-Zinn Reihe.

Zu 100 Theilen Quecksilber wurden hinzugefügt Sn	Volumprocente	Beobachtete Leitungsfähigkeit	Temperatur	Mittel der Leitungsfähigkeit	Mittel der Temperatur	Berechnete Leitungsfähigkeit	Differenz
0,01	0,0186	10,929 10,930	12°,2 12 ,1	10,9295	12°,15	10,922	+ 0,007
0,025	0,0465	10,946 10,945	12 ,4 12 ,6	10,9455	12 ,5	10,941	+ 0,005
0,05	0,0930	10,978 10,977	12 ,6 12 ,8	10,9775	12 ,7	10,973	+ 0,004
0,1	0,186	11,041 11,042	13 ,2 13 ,0	10,0415	13 ,1	11,036	+ 0,005
0,2	0,371	11,172 11,170	13 ,2 13 ,2	11,171	13 ,2	11,161	+ 0,010
0,5	0,922	11,528 11,529	13 ,2 13 ,0	11,5285	13 ,1	11,533	— 0,005
1,0	1,83	11,796 11,788	13 ,2 13 ,2	11,792	13 ,2	12,147	— 0,355
2,0	3,59	12,329 12,307	13 ,0 13 ,0	12,318	13 ,0	13,335	— 1,017
4,0	6,93	13,204 13,130	12 ,8 12 ,8	13,167	12 ,8	15,595	— 2,428

Tabelle IV. Quecksilber-Zink Reihe.

Zu 100 Theilen Quecksilber wurden hinzugefügt Zn	Volumprocente	Beobachtete Leitungsfähigkeit	Temperatur	Mittel der Leitungsfähigkeit	Mittel der Temperatur	Berechnete Leitungsfähigkeit	Differenz
		10,928	13°,2				
0,01	0,0190	10,927	13 ,2	10,929	13°,07	10,943	—0,014
		10,932	12 ,8				
		10,949	13 ,2				
0,025	0,0474	10,950	13 ,2	10,9507	13 ,07	10,992	—0,0413
		10,953	12 ,8				
		10,990	13 ,2				
0,05	0,0948	10,993	13 ,4	10,992	13 ,13	11,075	—0,083
		10,993	12 ,8				
		11,079	13 ,2				
0,1	0,189	11,078	13 ,0	11,077	13 ,07	11,238	—0,161
		11,075	13 ,0				
		11,240	13 ,1				
0,2	0,378	11,236	13 ,1	11,235	13 ,13	11,564	—0,329
		11,230	13 ,2				
		11,708	13 ,2				
0,5	0,940	11,698	13 ,2	11,696	13 ,2	12,538	—0,842
		11,683	13 ,2				
		12,462	13 ,4				
1,0	1,86	12,458	13 ,0	12,450	13 ,27	14,131	—1,681
		12,431	13 ,4				
		13,537	13 ,2				
2,0	3,66	13,569	13 ,0	13,566	13 ,0	17,247	—3,681
		13,593	12 ,8				
		14,644	13 ,3				
4,0	7,06	14,651	13 ,0	14,658	13 ,1	23,133	—8,475
		14,678	13 ,0				

Tabelle V. Quecksilber-Gold Reihe[1]).

Zu 100 Theilen Quecksilber wurden hinzugefügt Au	Volumprocente	Beobachtete Leitungsfähigkeit	Temperatur	Mittel der Leitungsfähigkeit	Mittel der Temperatur	Berechnete Leitungsfähigkeit	Differenz
0,01	0,0070	10,917 10,917	13°,2 13 ,4	10,917	13°,3	10,944	— 0,027
0,025	0,0176	10,929 10,933	13 ,4 12 ,8	10,931	13 ,0	10,995	— 0,064
0,05	0,0352	10,945 10,948	13 ,4 13 ,0	10,9465	13 ,2	11,080	— 0,134
0,01	0,070	10,979 10,976	13 ,2 13 ,2	10,9775	13 ,2	11,250	— 0,273
0,2	0,141	11,029 11,034	13 ,0 13 ,2	11,0315	13 ,1	11,592	— 0,561
0,5	0,351	11,294 11,351	13 ,0 13 ,2	11,3225	13 ,1	12,612	— 1,290
1,0	0,70	11,567 11,576	13 ,2 13 ,2	11,5715	13 ,2	14,270	— 2,699

Tabelle VI. Quecksilber-Silber Reihe.

Zu 100 Theilen Quecksilber wurden hinzugefügt Ag	Volumprocente	Beobachtete Leitungsfähigkeit	Temperatur	Mittel der Leitungsfähigkeit	Mittel der Temperatur	Berechnete Leitungsfähigkeit	Differenz
0,01	0,0130	10,920 10,918	13°,2 13 ,0	10,919	13°,1	10,991	— 0,072
0,025	0,0324	10,930 10,923	13 ,2 13 ,2	10,9265	13 ,2	11,112	— 0,186
0,05	0,0648	10,953 10,943	13 ,4 13 ,4	10,948	13 ,4	11,313	— 0,365
0,1	0,129	10,985 10,983	13 ,0 13 ,0	10,984	13 ,0	11,716	— 0,732
0,2	0,259	11,049 11,047	13 ,2 13 ,4	11,048	13 ,3	12,519	— 1,471
0,5	0,644	11,208 11,192	12 ,8 13 ,2	11,200	13 ,0	14,919	— 3,719
1,0	1,28	11,561 11,572	13 ,0 13 ,0	11,5665	13 ,0	18,876	— 7,310

1) Die berechneten Werthe in der Quecksilber-Gold und Quecksilber-Silber-Reihe waren im Phil. Mag., March 1862, zu niedrig angegeben,

Leider waren wir wegen des Bestrebens der Amalgame, fest zu werden oder zu krystallisiren, gezwungen, unsere Bestimmungen bei einigen Reihen früher als bei den andern aufzugeben, dafs es nach den Versuchen unmöglich schien, constante Resultate zu erhalten. Bei der Quecksilber-Wismuth Reihe liegt der Punkt, wo ein weiterer Zusatz von Wismuth die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers erniedrigt, anstatt sie zu erhöhen (und einen solchen Wendepunkt mufs es geben, da Wismuth schlechter als Quecksilber leitet), zwischen dem ein- und zweiprocentigen Amalgam; genau konnte indessen dieser Punkt aus dem oben angeführten Grunde nicht bestimmt werden.

Für die Berechnungen wurden die in der folgenden Tabelle gegebenen Leitungsfähigkeiten und specifischen Gewichte benutzt.

Tabelle VII.

	Leitungsfähigkeit bei 13° [1])	Spec. Gew. [2])
Wismuth	7,915	9,822
Quecksilber	10,910	13,573
Blei	52,640	11,376
Zinn	78,507	7,294
Zink	184,064	7,148
Gold	494,684	19,265
Silber	633,327	10,468

Aus den mitgetheilten Resultaten wird ersehen werden, dafs Quecksilber, wenn es legirt ist mit sehr geringen Mengen eines fremden Metalls, mit Ausnahme des Zinks, Silbers und Goldes, eine *gröfsere* Leitungsfähigkeit, wenn mit gröfseren Quantitäten, eine *geringere* Leitungsfähigkeit zeigt,

indem in die Rechnung für die Leitungsfähigkeit des Silbers die Werthe 63,333 und die des Goldes 49,468 anstatt 633,33 und 494,68 eingeführt waren. Hr. R. Sabine hat uns auf diesen Fehler in seinen Bemerkungen zu dieser Abhandlung aufmerksam gemacht, so dafs wir denselben hier berichtigt haben.

1) Diese Annalen Bd. 115 S. 353.

2) Diese Annalen Bd. 110 S. 26.

als sich aus dem Mittel des Leitungsvermögens der relativen Volumina von beiden Metallen berechnet.

Dafs sich Zink verschieden von den andern mit Quecksilber legirten Metallen verhalten würde, konnte erwartet werden; Zink wird sich nur in sehr geringer Menge mit Quecksilber legiren, gerade so wie mit dem Blei und Wismuth [1]).

Wenn man Zink entweder mit Blei, Wismuth oder Quecksilber zusammenschmilzt, so theilen sich sofort die geschmolzenen Metalle, wenn sie auch durch Umrühren gut gemischt sind, in zwei Schichten, deren obere aus Zink mit einer geringen Menge des andern Metalls legirt, und deren untere aus dem andern Metall, mit einer kleinen Quantität Zink legirt, besteht.

Steht das Verhalten des Quecksilbers, wenn es mit Spuren anderer Metalle legirt ist, allein da? Ist es das einzige Metall, dessen Leitungsvermögen durch Spuren fremden Metalls mehr gewinnt, als es die Rechnung ergiebt, oder ist dieſs eine Eigenschaft aller Metalle im flüssigen Zustande? Die folgenden Versuche werden zeigen, dafs aller Wahrscheinlichkeit nach das Quecksilber das einzige der Metalle ist, welches sich auf diese Weise verhält.

Verschiedene Metalle wurden in Röhren von der obigen Beschreibung und ungefähr 180^{mm} Länge in einem Rose'schen Metallbade geschmolzen und zwar zuerst in dem einen Schenkel der Röhre, welcher allein in dem Bade lag, während der andere über demselben durch eine Klammer festgehalten wurde. Dadurch wurde das Metall verhindert in das Thermometerrohr hineinzufliefsen. Erst, wenn alles Metall geschmolzen war, wurde die Röhre nach und nach in eine horizontale Lage ins Bad gebracht, während am andern Schenkel vermittelst eines Kautschuckschlauches das Metall aufgesogen wurde. Dieſs floſs dann allmählich in das Thermometerrohr und zugleich wurde ein Zurückbleiben von Luftblasen verhindert. Alsdann wurden die Kupferdräbte eingetaucht, deren Herausnehmen oder Wie-

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 84 S. 323.

dereintauchen, wie wir fanden, keinen wesentlichen Einfluſs auf die einmal beobachtete Leitungsfähigkeit ausübte. Nachdem zuerst der Widerstand des reinen Metalls bestimmt war, wurden die Legirungen durch Hinzufügen von Spuren des betreffenden Metalls (0,125 bis 4,0 Proc.) in dem Rohre dargestellt. Die Röhre wurde hierbei nach jedem erneuten Zusatze ein wenig hin und hergeneigt, aber wieder mit der Vorsicht, daſs niemals ein Theil des Thermometerrohres leer wurde. Die Resultate, welche wir erhalten haben, können wir nur als qualitative angeben, da wir nicht die Mittel besaſsen, um die hohen Temperaturen mit Genauigkeit zu messen und aufserdem grofse Schwierigkeiten damit verknüpft waren, die Leitfähigkeit geschmolzener Metalle und ihrer Legirungen zu bestimmen. Indessen genügten diese qualitativen Resultate vollkommen, um uns Antwort auf die Frage zu geben, welche wir uns gestellt hatten.

I. Bei einer Erhöhung der Temperatur verliert geschmolzenes *Zinn* an seinem Leitungsvermögen, gewinnt aber bedeutend und plötzlich, wie schon Siemens [1]) beobachtet hat, beim Festwerden, gerade wie Kalium und Natrium [2]); festgeworden zeigt es noch immer mit der fortschreitenden Abkühlung eine Zunahme, aber nur in geringerem Maafse. Kleine Mengen Blei oder Wismuth, welche zum geschmolzenen Zinn hinzugefügt wurden, bewirkten eine Abnahme in der Leitungsfähigkeit in dem Verhältniſs als das Metall zugesetzt wurde.

II. Geschmolzenes Blei verhielt sich ebenso wie Zinn, und wenn Spuren von Zinn hinzugefügt wurden, so wurde eine Zunahme, wenn Spuren von Wismuth, eine Abnahme in der Leitungsfähigkeit beobachtet.

III. Geschmolzenes Wismuth zeigt wie Zinn oder Blei eine Erniedrigung der Leitungsfähigkeit bei Erhöhung der Temperatur, aber beim Erstarrungspunkt verliert es plötzlich und gewinnt dann wieder beim Kälterwerden in sei-

1) Diese Annalen Bd. 110 S. 1.
2) Diese Annalen Bd. 100 S. 188.

nem Leitungsvermögen. Diese Thatsache ist schon von Matteucci [1]) beobachtet und von einem von uns bestätigt worden [2]). Wird geschmolzenes Wismuth mit Spuren von Zinn oder Blei versetzt, so bemerkt man zuerst eine Abnahme, bei weiterm Zusatze eine Erhöhung seiner Leitungsfähigkeit.

Diefs Verhalten stimmt genau überein mit dem der Metalle in festem Zustande; in der That, wenn wir genauer die Leitungsfähigkeit der geschmolzenen Legirungen hätten bestimmen können, so würden wir ähnliche Curven für die Leitungsfähigkeiten derselben erhalten haben, wie für die Legirungen in fester Form [3]).

Leider sind wir nicht im Stande gewesen, die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers und der Amalgame im festen Zustande untersuchen zu können, da uns die Mittel und Apparate dazu fehlten, dieselben gefrieren zu lassen.

Obige Abhandlung, welche im Märzhefte 1862 des *Philosophical Magazine* erschien, hat im Junihefte derselben Zeitschrift Hrn. R. Sabine Anlafs zu einigen Bemerkungen gegeben, welche wir hier beantworten zu müssen glauben.

Indem Hr. Sabine auf den oben berichtigten Fehler in den berechneten Werthen für die Leitungsfähigkeiten der Gold- und Silberamalgame aufmerksam macht, sagt er S. 457 [4]), »dafs keine Formel gegeben sey, nach welcher die Werthe in der siebenten Columne, überschrieben »berechnete Leitungsfähigkeit« erhalten wären.« Dagegen haben wir in unserer Abhandlung S. 4 gesagt: »Aus den mitgetheilten Resultaten wird ersehen werden, dafs Quecksilber, wenn es legirt ist mit sehr geringen Mengen eines fremden Metalls, mit Ausnahme des Zinks (in diesen Anna-

1) *Ann. chim. et phys. Ser. III T.* 43 *p.* 472.
2) Diese Annalen Bd. 100 S. 192.
3) Diese Annalen Bd. 110 S. 190.
4) Die Citate aus Hrn. Sabine's Schrift beziehen sich auf das Phil. Mag., die aus unserer Abhandlung der einfacheren Vergleichung wegen auf diese Annalen.

len folgen hier noch die Worte: »Silbers und Goldes«) eine *gröfsere* Leitungsfähigkeit, wenn mit gröfseren Quantitäten, eine geringere Leitungsfähigkeit zeigt, als sich aus dem Mittel des Leitungsvermögens der relativen Volumina von beiden Metallen berechnet.« Das Mittel des Leitungsvermögens der relativen Volumina von beiden Metallen bezeichnet deutlich, wie wir meinen, die Methode, nach welcher die Zahlen der siebenten Columne berechnet worden sind.

S. 458 nimmt Hr. Sabine auf eine von Dr. W. Siemens ausgesprochene Ansicht Bezug, »dafs die Leitungsfähigkeit flüssiger Metallgemische die der getrennt neben einanderliegenden Einzelmetalle, im flüssigen Zustande und von derselben Temperatur ist.« Wenn diese Ansicht richtig wäre, so müfsten wir den Werth für die Leitungsfähigkeit eines Metalles, welches mit Quecksilber legirt ist, aus den mit den Amalgamen angestellten Beobachtungen ableiten können, und wir müfsten auch finden, dafs die auf diese Weise aus jeder Beobachtung hergeleiteten Werthe *dieselben* sind. Um zu sehen, wie weit die obige Hypothese begründet sey, geben wir in Tabelle I die aus unsern Versuchen berechneten Werthe für das Leitungsvermögen der mit Quecksilber legirten Metalle, da Hr. Sabine in einer Tabelle S. 459 nur die Mittel der so gefundenen Leitungsfähigkeit zusammengestellt hat.

Tabelle I.

Wismuth-Amalgame			Blei-Amalgame.			Zinn-Amalgame.			Zink-Amalgame.			Gold-Amalgame.			Silber-Amalgame		
Volumprocente von Wismuth	Mittlere Leitungsfähigkeit	Abgeleitete Leitungsfähigkeit für Wismuth	Volumprocente von Blei	Mittlere Leitungsfähigkeit	Abgeleitete Leitungsfähigkeit für Blei	Volumprocente von Zinn	Mittlere Leitungsfähigkeit	Abgeleitete Leitungsfähigkeit für Zinn	Volumprocente von Zink	Mittlere Leitungsfähigkeit	Abgeleitete Leitungsfähigkeit für Zink	Volumprocente von Gold	Mittlere Leitungsfähigkeit	Abgeleitete Leitungsfähigkeit für Gold	Volumprocente von Silber	Mittlere Leitungsfähigkeit	Abgeleitete Leitungsfähigkeit für Silber
0,069	10,932	42,7	0,0119	10,9185	82,4	0,0186	10,9295	115	0,0190	10,929	110	0,0070	10,917	111	0,0130	10,919	80,0
0,138	10,9465	37,3	0,0298	10,9285	72,9	0,0465	10,9455	87,3	0,0474	10,9507	96,8	0,0176	10,931	130	0,0324	10,9265	61,7
0,276	10,9785	35,7	0,0596	10,944	67,9	0,0930	10,9775	83,4	0,0948	10,992	97,4	0,0352	10,9465	114	0,0648	10,948	69,5
0,686	11,0645	33,4	0,119	10,9725	63,4	0,186	11,0415	81,6	0,189	11,077	99,3	0,070	10,9775	107	0,129	10,984	68,2
1,360	11,1995	32,2	0,238	11,0375	64,5	0,371	11,171	81,3	0,378	11,235	96,9	0,141	11,0315	97	0,259	11,048	64,2
			0,593	11,222	63,5	0,922	11,5285	78,0	0,940	11,696	94,5	0,351	11,3225	128	0,644	11,200	55,9
			1,18	11,495	60,5	1,83	11,792	59,1	1,86	12,450	93,7	0,70	11,5715	105	1,28	11,5665	62,2
			2,33	11,705	45,0	3,59	12,318	50,1	3,66	13,566	83,5						
			4,55	11,873	32,1	6,93	13,167	43,5	7,06	14,658	64,0						

Aus dieser Tabelle wird es klar, dafs die erhaltenen Werthe eine allmähliche Abnahme [1]) zeigen, und dafs wir daher nicht dazu berechtigt sind, wie es Hr. Sabine S. 459 gethan hat, die Mittel derselben zu nehmen und diese »die Leitungsfähigkeiten der Metalle im flüssigen Zustande« zu nennen. Freilich sagt Hr. Sabine S. 460, dafs wir im Stande wären, die Leitungsfähigkeiten der flüssigen Metalle nur aus den an diesen armen Amalgamen herzuleiten; aber wo ist hier die Gränze für das eine und wo für das andere Metall, bis zu welcher die Versuche für die Berechnung benutzt werden dürfen? Die Versuche selbst scheinen keine solche Beschränkung zu geben, und wenn wir daher nach Willkür das eine Mal hier, und das andere Mal dort anfangen oder aufhören, so finden wir das eine Mal diesen, und das andere Mal jenen ganz verschiedenen Werth für »die Leitungsfähigkeit eines Metalls im flüssigen Zustande.«

Ferner sagen wir in unserer Abhandlung S. 5: »Wird geschmolzenes Wismuth mit Spuren von Zinn oder Blei versetzt, so bemerkt man zuerst eine Abnahme, bei weiterem Zusatze eine Erhöhung seiner Leitungsfähigkeit; .... in der That, wenn wir genauer die Leitungsfähigkeiten der geschmolzenen Legirungen hätten bestimmen können, so würden wir ähnliche Curven für die Leitungsfähigkeiten derselben erhalten haben, wie für die Legirungen in fester Form.« Nach obiger Hypothese sollten wir gar keine Abnahme in dem Leitungsvermögen des geschmolzenen Wismuth gefunden haben, wenn wir Spuren von Blei oder Zinn hinzufügten, sondern nur eine Zunahme, da sowohl Blei wie Zinn eine gröfsere Leitungsfähigkeit besitzen, als

1) Kleine unvermeidliche Beobachtungsfehler haben wesentlichen Einfluſs auf diese Zahlen wegen der so geringen Menge des mit dem Quecksilber legirten Metalls. So z. B. wurde die Leitungsfähigkeit des Silberamalgams, welches 0,025 Proc. Silber enthält, zu 10,930 und 10,923 gefunden, und wenn wir hieraus wie oben die Leitungsfähigkeit des Silbers ableiten, so kommen wir zu den Zahlen 72,5 und 50,9. Ebenso entsprechen den Werthen, welche für das Amalgam mit 0,025 Proc. Zink gefunden wurden, die Leitungsfähigkeiten 93,2, 95,4 und 102,0.

Wismuth, auch sogar im flüssigen Zustande und nach den Werthen, welche Hr. Sabine aus unsern Versuchen abgeleitet hat.

Wenn wir ferner die Mittel der für die Leitungsfähigkeiten von Gold und Silber gezogenen Werthe ziehen, so finden wir für Gold 113 und für Silber 66,0. Wenn wir nun mit diesen Werthen die Leitungsfähigkeit der Gold-Silberlegirung berechnen, so finden wir sie gleich 90,5 bei 13°, während der wahre Werth 99,1 bei 13° ist. Die berechnete Zahl ist viel zu niedrig, aber man mufs sich erinnern, dafs wir zur Ableitung dieser Werthe angenommen haben, dafs das Leitungsvermögen des Quecksilbers in seinen Amalgamen unverändert bleibe, eine Annahme, welche äufserst zweifelhaft erscheint.

Betrachten wir sodann die Curven, welche die Leitungsfähigkeiten[1]) ausdrücken, so finden wir eine grofse Anzahl von Blei-Silberlegirungen, welche nahezu denselben Widerstand haben. Ebenso weichen die Leitungsfähigkeiten vieler Zinn-Silberlegirungen nur wenig von einander ab. Nehmen wir nun die aus unsern Versuchen abgeleiteten Mittelwerthe und supponiren, dafs der Antheil, welchen die Leitungsfähigkeiten der Componenten an der der Legirung nehmen, in dem Verhältnifs der relativen Volumina stehe, so kommen wir zu Zahlen, welche wirklich annähernd mit den durch die Versuche gefundenen übereinstimmen. Wir geben in Tabelle II diese Zahlen und darunter zur Vergleichung Werthe, welche auf dieselbe Weise, aber mit dem Unterschiede berechnet sind, dafs die Leitungsfähigkeiten der starren Metalle benutzt wurden.

1) Diese Annalen, Bd 110 S. 190.

Tabelle II.

Blei-Silberlegirungen.

Legirung	Volumprocente von Blei	Mittlere Leitungsfähigkeit	Berechnete Leitungsfähigkeit	
			Blei = 61,3 Silber = 66,0	Blei = 52,6 Silber = 633,3
Pb_{80} Ag	97,79	52,6	61,4	65,4
Pb_{20} Ag	94,64	53,6	61,6	83,6
Pb_8 Ag	87,60	56,5	61,9	124,6
Pb_4 Ag	77,90	59,7	62,3	180,7
Pb_2 Ag	63,86	71,0	63,0	262,5
Pb Ag	46,90	77,8	64,8	361,0

Zinn-Silberlegirungen.

Legirung	Volumprocente von Zinn	Mittlere Leitungsfähigkeit	Berechnete Leitungsfähigkeit	
			Zinn = 75,5 Silber = 66,0	Zinn = 78,5 Silber = 633,3
Sn_{180} Ag	99,28	75,6	75,4	82,5
Sn_{50} Ag	97,47	76,2	75,3	92,5
Sn_{36} Ag	96,52	76,2	75,2	97,8
Sn_{24} Ag	94,87	77,0	75,0	107,0
Sn_{18} Ag	93,28	76,9	74,9	115,8
Sn_{12} Ag	90,25	76,7	74,6	132,6

Die in Columne 3 und 4 gegebenen Werthe stimmen so gut, als nur erwartet werden kann, und wenn wir die Annahme berücksichtigen, dafs die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers an der seiner Amalgame in dem Verhältnifs der angewandten Volumina Antheil nimmt, und dafs wir uns nur der Mittel der aus den Versuchen abgeleiteten Werthe bedient haben, obwohl es nach Tab. I klar ist, dafs der Antheil, welchen ein Metall an der Leitungsfähigkeit der Legirung nimmt, kein constanter Werth ist, sondern wechselt mit der Menge des Metalls, welche hinzugefügt wird.

Wenn wir die Annahme gelten lassen, dafs die Leitungsfähigkeit einer Legirung gleich ist der von Paralleldrähten der sie bildenden Componenten, so finden wir bei den starren Legirungen (und zwar bei denjenigen, welche als Lösung des einen Metalls in dem andern betrachtet werden können), dafs bisweilen die Leitungsfähigkeiten

der Componenten an der der Legirung in dem Verhältnifs ihrer relativen Volumina Antheil nehmen, wie bei den Blei-Zinn- und Cadmium-Zink-Legirungen, in andern Fällen können wir uns wieder vorstellen, dafs das Leitungsvermögen des einen Metalls wechselt, während das des andern unverändert bleibt, wie in den Blei-Silber- und Zinn-Silber-Legirungen, und endlich kommt es vor, dafs die Leitungsfähigkeit beider Metalle, wenn sie zu einer Legirung zusammentreten, eine andere wird, wie bei den Gold-Kupfer-, Gold-Silber-Legirungen und aller Wahrscheinlichkeit nach bei den Amalgamen.

Die oben angeführte Vergleichung scheint indessen anzuzeigen, dafs die Leitungsfähigkeiten der constituirenden Metalle einer Legirung denselben Gesetzen folgen, mag die resultirende Legirung eine starre oder flüssige seyn, und dafs Dr. Siemens' Hypothese, von welcher wir ausgingen, »dafs die Leitungsfähigkeit flüssiger Metallgemische die der getrennt nebeneinander liegenden Einzelmetalle, in flüssigem Zustande und von derselben Temperatur ist,« und das dann Folgende in der schon citirten Abhandlung »dafs der Grund der grofsen Verminderung der Leitungsfähigkeit starrer Legirungen nur im Erstarrungsprocesse selbst zu suchen ist,« durch keine Thatsache unterstützt wird.

Wir haben die Absicht, diese Punkte ausführlicher zu besprechen in einer Abhandlung, »Ueber den Einfluſs der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Legirungen,« welche wir in Kurzem zu veröffentlichen hoffen. Wir glauben schon jetzt im Stande zu seyn, mit Hülfe einiger neu gewonnenen Daten aus den Versuchen den Antheil zu berechnen, welchen die Leitungsfähigkeiten der Metalle an der ihrer Legirungen haben; wir können bereits jetzt in einer gröfseren Anzahl von Fällen aus der Bestimmung der Leitungsfähigkeit einer aus zwei Metallen bestehenden Legirung bei 0° und 100° den Procentgehalt der darin enthaltenen Metalle berechnen.

Hr. Sabine fährt in seinen Bemerkungen S. 459 fort: »Dr. Siemens gab die berechnete Leitungsfähigkeit für

flüssiges Silber bei 15° nach drei Versuchen zu 8,8, 9,3 und 7,8, indem er Quecksilber als Einheit annahm. Diese Zahlen unterscheiden sich nicht eben wesentlich von 5,6 [sollte heifsen 6,05 [1])], dem in Columne *B* gegebenen Werthe, welcher auf dasselbe Maafs zurückgeführt ist, wenn wir dabei erwägen, dafs das Leitungsvermögen von starrem Silber nach Dr. Matthiefsen nicht weniger als 58,04 (sollte heifsen 65,9 [2]) und nach Dr. Siemens 64,78 ist.« Hier drängt sich uns aber nun die Frage auf, wie kommt es, dafs die für die Leitungsfähigkeit des Silbers abgeleiteten Werthe so sehr differiren? Wir wollen die von Dr. Siemens angestellten Beobachtungen und unsere eignen vergleichen, und da die für das Zink erhaltenen Werthe ebenso grofse Unterschiede zeigen, so wollen wir diese mitaufführen, indem wir die Gold Silberlegirung (hartgezogen) = 100 bei 0° setzen.

Tabelle III.

Siemens.		Matthiefsen und Vogt.	
Silberprocente in dem Amalgam	Abgeleitete Leitungsfähigkeit des Silbers	Silberprocente in dem Amalgam	Abgeleitete Leitungsfähigkeit des Silbers
0,044	96,0	0,05	69,5
0,21	101,5	0,10	68,2
0,53	85,1	0,20	64,2
		0,50	55,9
Zinkprocente in dem Amalgam	Abgeleitete Leitungsfähigkeit des Zink	Zinkprocente in dem Amalgam	Abgeleitete Leitungsfähigkeit des Zink
0,760	138	0,5	94,4
0,825	122	1,0	93,7
1,520	122	2,0	83,5

1) Hr. Sabine hat wahrscheinlich einen kleinen Fehler in der Berechnung der Werthe für die Leitungsfähigkeit des Silbers gemacht. Er hat als Mittelwerth 61,46 anstatt 66,0 gegeben.

2) Hr. Sabine hat hier die Leitungsfähigkeit eines hartgezogenen Silberdrahtes bei 13° mit der eines weichen bei 0° verglichen. Er sollte indessen den für einen weichen Draht gegebenen Werth, nämlich 66,6, benutzt haben (diese Annalen Bd. 112 S. 35), oder noch richtiger den in einer späteren Abhandlung (diese Annalen Bd. 115 S. 363) angegebenen 65,9, welcher das Mittel verschiedener Versuche ist.

Diese beträchtlichen Unterschiede in den zwei Reihen von Werthen können kaum auf Rechnung von Beobachtungsfehlern gesetzt werden, sondern sind höchst wahrscheinlich der Methode zuzuschreiben, nach welcher die Amalgame dargestellt und die Röhren mit ihnen gefüllt wurden, und dieſs bringt uns zum nächsten Punkte von Hrn. Sabine's Bemerkungen. Er sagt in dieser Beziehung S. 460, »daſs es zweifelhaft sey, ob nicht Filtration von ärmeren Amalgamen in die Thermometerröhren bei unseren Versuchen stattgefunden habe, und daſs daher die für die reicheren Amalgame gefundenen Werthe niedriger erscheinen, als sie es in der That sind.« Ferner, fährt er fort, »daſs es besser gewesen seyn würde, die zu einer jeden Bestimmung verwandte Probe des Amalgams analysirt zu haben.« Die beste Antwort, welche wir hierauf geben können, ist: mit wenigen Worten die Art und Weise zu beschreiben, in welcher wir die Amalgame darstellten und bestimmten. Alle Amalgame wurden in der Röhre selbst bereitet, in welcher sie bestimmt wurden; dann fanden wir, daſs, wenn wir sie erst bereiteten und dann die Röhren damit füllten, wie es Dr. Siemens mit den Zinkamalgamen that, keine constanten Resultate erhalten werden konnten (namentlich mit denen nicht, welche beim Erkalten theilweise fest werden), und es ist ein groſser Grad von Wahrscheinlichkeit, vorhanden, daſs beim Experimentiren auf letztere Weise das Amalgam in den engeren Röhren nicht dieselbe Zusammensetzung wie in den weiteren hatte. Wenn wir nun nach der Widerstandsbestimmung den Inhalt der Röhre hätten analysiren wollen, wie es Dr. Siemens that, so würde es nothwendig gewesen seyn, die Zuleiter, welche in die weiteren Röhren tauchen, und letztere selbst auf irgend eine Weise zu entfernen, um die Thermometerröhren auszuleeren. Aber in beiden Fällen würde das Niveau des Amalgams in den Schenkeln verändert worden seyn, und so, wie im Falle der beim Erkalten theilweise festwerdenden Amalgame, die Veranlassung gegeben haben, daſs ein ärmeres Amalgam in die Röhre geflossen wäre; wäre

dieses dann analysirt worden, so würde es eine geringere Menge fremden Metalls enthalten haben, als das Amalgam, dessen Widerstand bestimmt wurde, und es würden daher die für die Leitungsfähigkeit der Metalle abgeleiteten Werthe zu hoch ausgefallen seyn. In Dr. Siemens Abhandlung finden wir weder eine Beschreibung der Methode, welche er zur Vermeidung dieser Fehlerquelle angewandt hat, noch eine Angabe, wie er die Analyse seiner Amalgame ausgeführt, welche so sehr geringe Mengen der fremden Metalle enthielten. Dafs zu diesen Fehlern Gelegenheit geboten ist, haben wir oft beobachten können; denn wenn nach der Widerstandsbestimmung eines reicheren Amalgams einer der Zuleiter entfernt und unmittelbar darauf wieder an seinen Platz gebracht wurde, so war der Widerstand wesentlich verändert; aber wenn dann beide Zuleiter entfernt, und die Röhre über einer Lampe erhitzt wurde, bis das Amalgam wieder vollkommen flüssig war, und dann der Widerstand mit den hier detaillirten Vorsichtsmaafsregeln wieder bestimmt wurde, so war er derselbe, wie der zuerst beobachtete. In unseren Versuchen [1]) wurde die Röhre mit der erforderlichen Menge Quecksilbers gefüllt und dann nach Hinzufügung des andern Metalls sorgfältig über einer Lampe erhitzt, während das Quecksilber fortwährend von einem Schenkel zum andern lief; noch heifs wurde dann die Röhre in den Trog gebracht und die Kupferdrähte (welche vorher erhitzt waren bei den Versuchen der beim Erkalten theilweise festwerdenden Amalgame) in die weiteren Röhren eingetaucht. Aus der Form unserer Röhren (S. 371) ist es klar, dafs die dicken Kupferdrähte, welche bis auf den Boden der weiteren Röhren reichten, die Mündungen der Thermometerröhren verschlossen und daher die Filtration eines ärmeren Amalgams in dieselben verhindern mufsten. Der Trog wurde dann mit Wasser gefüllt und der Widerstand des Amalgams bestimmt, sobald es die Temperatur des Bades angenommen hatte. Indem wir auf diese Weise experimentirten, konnte wohl nicht gut eine Filtration von

1) Die übrigen Einzelheiten s. o. S. 371.

einem ärmeren Amalgam in die engen Röhren (deren Durchmesser zwischen 1 und 2^{mm} variirten) möglich seyn, und es ist kaum wahrscheinlich, dafs, weil jeder Versuch zweimal mit verschiedenen Röhren von verschiedener Länge und verschiedenem Durchmesser ausgeführt wurde, in jedem Falle Filtration in demselben Maafse stattgefunden hätte. Die grofse Uebereinstimmung in den meisten der für Amalgame von derselben Zusammensetzung erhaltenen Werthe, giebt einen bindenden Beweis dafür, dafs unsere Versuche mit keinem derartigen Fehler behaftet waren. Ebenso zeigt diese Uebereinstimmung, dafs die Menge des während des Erhitzens oxydirten Metalls so gering war, dafs sie auf die Resultate keinen Einflufs hatte. Denn vergleichen wir in Tabelle IV die Werthe, welche für die Leitungsfähigkeit des Zinn aus den Zinnamalgamen, welche in einer früheren Mittheilung [1]) aufgeführt sind, mit denen in unserer obigen Abhandlung, so finden wir sie fast identisch.

Tabelle IV.

Volumprocente von Zinn	Abgeleitete Leitungsfähigkeit des Zinn	Volumprocente von Zinn	Abgeleitete Leitungsfähigkeit des Zinn
0,0186	107,6	0,0186	115
0,0372	94,1	0,0465	87,3
0,0930	87,1	0,0930	83,4
0,186	80,2	0,186	81,6
0,372	78,8	0,371	81,3
0,926	77,2	0,922	78,0
1,84	62,6	1,83	59,1
3,66	49,4	3,59	50,1
7,19	43,0	6,93	43,5
	Mittel 75,5		Mittel 75,5

Bezüglich der Bemerkungen über die Analyse des Röhreninhalts wollten wir nur noch anführen, dafs solche Analysen, wo die Menge des fremden Metalls neben der des Quecksilbers fast verschwindet, äufserst schwierig sind, und dafs es uns sehr zweifelhaft erscheint, ob sie nur annähernd mit der Genauigkeit ausgeführt werden können, wie das Auswägen und nachherige Legiren der beiden Metalle.

1) Diese Annalen Bd. 114 S. 318

Ebenso unentschieden scheint es uns, ob nicht Dr. Siemens bei seinen Versuchen mit den Silberamalgamen in den verschiedenen Theilen der Röhre Amalgame von verschiedener Zusammensetzung hatte, da die Probe mit Hülfe einer kleinen Druckpumpe hineingepreſst wurde. Auch einen wichtigen Umstand dürfen wir nicht übersehen, daſs Hr. Sabine nämlich nicht in Betracht zieht, ob die Amalgame beim Abkühlen fest werden oder nicht, sondern die Werthe für die Leitungsfähigkeit der Metalle »im flüssigen Zustande« aus allen Beobachtungen ableitet.

Schlieſslich bemerkt Hr. Sabine S. 459, »daſs wir nicht in unsern Berechnungen die Leitungsfähigkeiten der starren Metalle neben den des flüssigen Quecksilbers hätten bringen sollen.« Daſs wir die berechneten Leitungsfähigkeiten angeführt haben, soll nur zeigen, daſs die Amalgame die Elektricität nicht in dem Verhältnisse des Leitungsvermögens der relativen Volumina der Bestandtheile leiten, wie man wohl *a priori* gedacht haben könnte. Und wenn wir solche Berechnungen nicht anstellten, so würden wir in vielen Fällen keine Einsicht in die Gesetze erlangen, welche diese Eigenschaften bestimmen. Nur dadurch, daſs wir in dieser Weise die Leitungsfähigkeit berechnet haben, sind wir z. B. im Stande gewesen, eine Methode zu entdecken, nach welcher man die procentische Abnahme in dem Leitungsvermögen einer Legirung zwischen 0° und 100° voraussagen kann; es ist hiezu in der That die berechnete Leitungsfähigkeit nöthig. Und wir haben es weiter schon als mehr als wahrscheinlich erwähnt, daſs, wenn Metalle in Lösung neben einander existiren, der Antheil, welchen sie an der Leitungsfähigkeit der Legirung nehmen, derselbe sey, mag die letztere eine starre oder flüssige seyn.

Im Vorhergehenden haben wir mit der Hypothese, von welcher wir ausgingen, angenommen, daſs die Amalgame nur eine Lösung des einen Metalls in dem andern seyen, aber wir haben es schon dargethan, daſs dieſs bei den reicheren Amalgamen des Zinks nicht der Fall ist; und da wir gegenwärtig noch so wenig über die chemische Natur

der Amalgame wissen, so scheint uns Dr. Siemens' Hypothese, welche nur auf den Beobachtungen mit sechs Amalgamen, nämlich drei Zink- und drei Silberamalgamen, beruht, wohl etwas übereilt zu seyn. Dafs chemische Verbindungen unter den Amalgamen existiren, scheint nach den Versuchen von Joule[1]), Croockewit[2]) u. A. fast gewifs zu seyn, so dafs es offenbar nicht zulässig erscheint, Gesetze abzuleiten, hinsichtlich des Einflusses, welchen die Componenten auf die Eigenschaften von Legirungen haben, über deren chemischen Charakter wir noch so wenig Kenntnifs besitzen.

London, im Juni 1862.

II. *Ueber das Schillern gewisser Krystalle; von E. Reusch.*

Die schönen Farbenerscheinungen, welche der Labrador und gewisse Sorten Adular zeigen, sind, wie sich erwarten läfst, schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Vor Allen ist hier zu nennen der marburger Mineraloge J. F. Ch. Hessel in Kastner's Archiv für die gesammte Naturlehre, Bd. X S. 273 Jahrg. 1827. Seine Beobachtungen sind mit Sachkenntnifs angestellt, einige der Hauptgesetze dieser Erscheinungen sind von ihm richtig erkannt und durch artige Versuche erläutert worden. Mit der Theorie dieser reizenden Erscheinungen hat er sich nicht beschäftigt, aber am Schlusse seiner schätzbaren Arbeit den Physikern und Mineralogen das nähere Studium derselben als einen nicht unwürdigen Gegenstand empfohlen. Der Bd. XVII dieser Annalen (Jahrg. 1829) enthält Notizen über den finnländischen Labrador von Dr. Senff, so wie die Resultate

1) Chem. Gaz. 1850 S. 339.

2) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 68 S 289.

vielfacher Messungen. Eigentlich ist aber diese Arbeit nur der Vorläufer einer Abhandlung von Nils Nordenskjöld über denselben Gegenstand, welche von Dr. Senff übersetzt im Bd. XIX S. 179 Jahrg. 1830 dieser Annalen steht, unter dem Titel: »Untersuchung einiger neuen Phänomene beim Farbenspiel des Labradors.« Diese Abhandlung ist dadurch bemerkenswerth, dafs sie, gestützt auf viele Messungen an vortrefflichem Material, zu dem Resultate kommt, dafs dieses Farbenspiel *nur auf der Oberfläche* des Minerals entstehe, so schwer man auch beim Betrachten die entgegengesetzte Meinung aufgeben möge, dafs dasselbe von einer Brechung des Lichts innerhalb des Krystalls und darauf folgender Reflexion an inneren Durchgangsflächen herrühre. Für die Unzulässigkeiten der letzteren Annahme wird sogar (l. c. pag. 189) eine Art strengen Beweises geliefert, und es ist nicht undenkbar, dafs diese mit so ausgezeichnetem Materiale angestellten Versuche und ihre Resultate andere Forscher abgehalten haben, die geheimnifsvolle Erscheinung wieder anzufassen. Ich halte es daher für einen glücklichen Zufall, dafs ich, ohne von Nordenskjöld's Arbeit zu wissen, im Sommer 1861 ein einfacher organisirtes schillerndes Mineral, nämlich den Adular vornahm, der meine Aufmerksamkeit schon vor längerer Zeit durch einen blauen Schein, den manche Stücke auf einer senkrecht zur optischen Mittellinie geschliffenen Fläche zeigen, auf sich gezogen hatte. Der Gedanke, dafs dieser nur in bestimmter Stellung des Krystalls sichtbare Schein von Licht herrühre, das durch innere, nicht direct sichtbare gegen die Eintrittsfläche geneigte Absonderungen zum partiellen Wiederaustritt veranlafst worden ist, hatte sich meiner sehr bald bemächtigt. Es war aber nöthig, diese Hypothese von inneren Absonderungen oder Durchgängen nach allen Richtungen zu prüfen. Das hierzu nöthige Material, nämlich schillernde Adulare vom Zillerthal, vom St. Gotthardt, Mondsteine von Ceylon, erhielt ich in liberalster Weise von meinem verehrten Collegen Quenstedt, dem ich überhaupt so ziemlich Alles verdanke, was ich über die Gesetz-

mäfsigkeiten der Krystalle weifs. Einen der Adulare von grofser Durchsichtigkeit, aber ohne ausgezeichnete Flächen konnte ich überdiefs nach Belieben verarbeiten und war damit im Stande, die obige Hypothese sowohl für auffallendes als für durchgelassenes Licht zu prüfen und mich so zu überzeugen, dafs sie ausreicht, um alle Erscheinungen des Schillerns der Hauptsache nach zu erklären.

I. Optische Wirkungen innerer Durchgänge und Gesetze der Erscheinungen.

§. 1

Die optische Wirkung innerer, gegen die Eintrittsfläche des Lichts geneigter Spiegelflächen läfst sich mit Hülfe eines sehr einfachen Apparats nachweisen. Man befestige ein Glasprisma von kleinem brechenden Winkel *A B C* (Fig. 16 Taf. III) auf einem gleichen und entgegengesetzten Prisma *B C D* von Holz, Kork oder noch besser von Glas und stelle die Vorrichtung auf einer horizontalen Unterlage so auf, dafs die Einfallsebene des Lichts senkrecht zur Prismenkante *B* ist und die Hypotenusenfläche *B C* gegen die Lichtquelle hin abfällt. Die Kathetenfläche *A C* wird passend geschwärzt. Alsdann wird ein senkrecht über der Fläche *A B* befindliches Auge Licht empfangen können, welches längs *La* einfallend, nach *ab* gebrochen, in *b* längs *bcM* zurückgeworfen wird; das gespiegelte Licht *aR* gelangt nicht in's Auge. Beobachtet man am Fenster, so giebt es allezeit Strahlen von solcher Richtung *La*, dafs sie nach Brechung in *a* und Reflexion in *b* vertical werden; beobachtet man mit einer Flamme, so kann derselbe Zweck durch Regulirung ihrer Höhe und ihres Abstands vom Prisma erreicht werden. Einer anderen Richtung des einfallenden Lichts entspricht natürlich auch eine andere Richtung des von Innen kommenden Lichts und wir werden uns später mit dem hier obwaltenden Gesetze beschäftigen; die verticale Visirrichtung ist hier gewählt, als die einfachste.

In dem Spectrum einer Lichtflamme, das nach *Mc* gesehen wird, ist das Roth der Lichtquelle zugekehrt; bei

den Farbensäumen der horizontalen Fenstersprossen findet natürlich das Umgekehrte statt.

Ist das untere Prisma BCD von demselben Glase wie das obere, so hat man ein Parallelepiped mit einer eingeschlossenen schrägen Luftlamelle BC; alsdann ist die Intensität des nach cM austretenden Lichts stärker, namentlich kann man aber diese Vorrichtung um eine zum Querschnitt AD senkrechte Axe um 180° drehen, ohne dafs im Habitus der Erscheinung etwas geändert wird, weil nach dieser Drehung die nunmehrige Eintrittsfläche CD gegen die Lamelle BC dieselbe Lage hat, wie vorher AB. Bei sehr kleiner Dicke der Lamelle BC können überdiefs längs cM Interferenzfarben gesehen werden.

Dreht man die obige Vorrichtung (Fig. 16 Taf. III) auf ihrer horizontalen Unterlage, also um eine verticale Axe, so bleibt natürlich das Spiegelbild, welches der Reflexion an AB entspricht an derselben Stelle; dagegen ändert sich die Richtung des von Innen kommenden an BC gespiegelten Lichts mit der Drehung nach einem später zu besprechenden Gesetze; namentlich tritt das aus dem Glase auftauchende Licht aus der Einfallsebene heraus und es kann sogar der Austritt durch innere totale Reflexion an AB unmöglich werden. Im Spectrum einer Flamme bleibt, so lange dieselbe überhaupt sichtbar ist, das Roth der Flamme zugekehrt.

Hat man die Vorrichtung um 180° im Horizont herumgedreht und sie dadurch in die Stellung Fig. 17 gebracht, so ist einleuchtend, dafs ein senkrecht über AB befindliches Auge weder an AB gespiegeltes, noch von Innen kommendes Licht erhält. Erhebt man aber die dem Beobachter zugekehrte Seite AC um D als Axe so lange bis AB senkrecht zum einfallenden Licht La steht (Fig. 18), so gelangt wieder Licht auf dem Wege $abcM$ in's Auge und man sieht leicht, dafs Mc mit La denselben Winkel bildet, wie die gleichnamigen Strahlen der Fig. 16.

§. 2.

Enthält ein Krystall im Innern sichtbare Blätterdurch-

gänge oder eingesprengte unter einander parallele spiegelnde Lamellen eines fremden Körpers, welche mit einer natürlichen oder geschliffenen Seitenfläche einen mäfsigen Winkel machen, so beobachtet man ganz analoge Erscheinungen. Hieher gehört insbesondere das Lichtspiel des Sonnensteins, dessen innere Lamellen nach den Untersuchungen von Scheerer (diese Annalen Bd. 64 S. 153) aus Eisenglanz bestehen. In der Sehweite, oder mit der Lupe betrachtet, zeigt dieses Mineral bei richtiger Stellung gegen das Licht eine Menge glänzender vielfarbiger Punkte; bei möglichster Annäherung des freien Auges sieht man aber sehr deutlich das Spectrum der Sonne oder einer Flamme, so wie die Farbensäume der horizontalen Fenstersprossen in der §. 1 beschriebenen Weise.

Der Winkel, den die Lamellen mit der Oberfläche machen, darf übrigens, wenn sie Licht nach Aufsen senden sollen, eine gewisse Gröfse nicht überschreiten. Der von Scheerer (l. c. pag. 159) angegebene Winkel von 40° 30′ überschreitet diese Gränze schon; ich habe aber an einem von meinem Collegen Strecker aus Norwegen mitgebrachten Sonnenstein zwei in derselben Zone liegende Lamellensysteme beobachtet, wovon das eine 21° mit dem Hauptblätterbruch macht und das allein die Erscheinung hervorbringt, während das andere, durch eine im Bruch frei liegende Lamelle angezeigt, 65° mit derselben Fläche macht. Die Bestimmung Scheerer's bezieht sich möglicherweise auf ein Lamellensystem, das zwischen den von mir beobachteten liegt. Ich gedenke später einmal hierauf wieder zurückzukommen.

Da der Labrador ebenfalls eine Menge eingesprengter Lamellen enthält, so kann man an ihm sehr leicht durch einen Schliff die Erscheinung des Sonnensteins (das Aventurisiren) hervorbringen. Jede Schlifffläche, welche mit dem Blätterbruch *M*, der das Schillern zeigt, einen Winkel von 10 bis 20° macht, ist dazu geschickt, denn die Lamellen liegen zahlreich in *M*. Ein, Prof. v. Nörremberg gehöriges, bei Lommel in Heidelberg erkauftes, Stück Labrador

zeigt das Aventurisiren in viel ausgezeichneterem Grade als das Labradorisiren.

§. 3.

Die Erscheinung des Schillerns gewisser Krystalle besteht bekantlich darin, dafs sie, ungefähr aus der Sehweite betrachtet, nach einer Richtung, welche oft stark abweicht von der Richtung des an der Oberfläche gespiegelten Lichts, einen Glanz zeigen, welcher je nach Umständen jede Farbe haben kann. Liegt die Krystallfläche horizontal vor einem Fenster oder einer Lichtflamme, so kann man es, wie bei der in §. 1 besprochenen Vorrichtung, dahin bringen, dafs für eine gewisse Orientirung des Krystalls der Schiller oder Glanz senkrecht von demselben ausgeht. In diesem Falle liegt die Richtung des Glanzes in der Einfallsebene und man überzeugt sich leicht, dafs, so lange die Richtung des einfallenden Lichts in dieser Ebene, welche die Haupteinfallsebene heifsen mag, bleibt, auch die Richtung des Glanzes nicht aus derselben heraustritt. Dreht man den Krystall um eine zur Haupteinfallsebene senkrechte Axe um 180°, so dafs die untere Fläche nach oben kommt, so bleibt der Glanz ungeändert. Dreht man ihn aber um eine verticale Axe um 180°, so verschwindet der Glanz für das senkrecht darüber befindliche Auge, erscheint aber wieder, wenn die dem Beobachter zugewandte Seite erhoben wird, bis die Krystallfläche normal zum einfallenden Licht steht. Verfolgt man, von einer Glanzstellung ausgehend, die wandelbare Richtung des Glanzes bei allmählichem Drehen um eine verticale Axe, so sieht man diese Richtung aus der Einfallsebene heraustreten und nach und nach immer schiefer werden. Dieſs sind der Hauptsache nach die schon von Hessel erkannten Eigenschaften schillernder Krystalle. Die Aehnlichkeit dieser Erscheinungen mit den in §. 1 beschriebenen springt in die Augen und die Vermuthung liegt nahe, dafs das Schillern der Krystalle herrühren könnte von sehr feinen, die ganze Masse des Krystalls durchziehenden, gleich orientirten Absonderungen oder Durchgängen, welche gegen die äufsere Fläche des Krystalls geneigt sind.

Was oben Haupteinfallsebene genannt worden ist, wäre dann eine Ebene, welche aufser der Normalen der äufseren Krystallfläche auch die Normale der inneren Durchgänge enthielte; und wenn der horizontalliegende Krystall dem vertical darüber stehenden Auge den höchsten Glanz zeigt, so wären, wie in Fig. 16 Taf. III, die inneren Durchgänge wie *BC* nach vorn abwärts geneigt.

Alle schillernde Krystalle zeigen aber, wie ich gefunden habe, weitere Erscheinungen, welche kaum einen Zweifel lassen über die Zulässigkeiten jener so einfachen Annahme. Befindet sich das freie Auge in möglichster Nähe der geschliffenen schillernden Fläche, so sieht man in der Richtung des Glanzes ein mehr oder weniger verwaschenes nebelhaftes Bild der Lichtquelle. Der verticale Theil des Fensterkreuzes wird allezeit deutlich erkannt, selbst im Labrador, der, wie es scheint, wegen complexer innerer Structur sich sonst wenig zu genauen Messungen eignet.

Im schillernden Adular, besonders aber im Mondstein, erkennt man auch die horizontalen Fenstersprossen mit Andeutungen von Farbensäumen in derjenigen Farbenfolge wie bei den Versuchen mit dem Prisma oder dem Sonnenstein. Da ferner, wie gezeigt werden wird, die Lage der inneren Durchgänge durch optische Beobachtungen bestimmt werden kann, so kann man den schillernden Krystall auch parallel den inneren Durchgängen schleifen, und dann verschwindet der Zauber der Erscheinung: die Richtung des farbigen Glanzes fällt mit der Richtung des gespiegelten Lichts zusammen. Solche Schliffe habe ich zuerst am Adular und später auch am Labrador gemacht.

Bekanntlich hat Sir David Brewster schon vor vielen Jahren ein Nebelbild in dem von der Perlmutter zurückgeworfenen Lichte nachgewiesen (siehe *A treatise on optics*, 1853, *pag.* 138). Betrachtet man nämlich das von einem passenden Stück geschliffener Perlmutter reflectirte Licht, so sieht man einmal zu beiden Seiten des Spiegelbildes zwei Spectra, welche Beugungs- oder Gitterspectra sind, herrührend von sehr feinen Lineamenten an der Ober-

fläche; dann aber auf einer bestimmten Seite des Spiegelbildes, in gröfserem Abstand als das benachbarte Gitterspectrum ein Nebelbild, das er (l. c. pag. 141) gewifs mit Recht durch Zurückwerfung des eingedrungenen Lichts an den inneren geneigten Schichten der Perlmutter erklärt, wobei natürlich angenommen werden mufs, dafs diese inneren Schichten nicht in allen Punkten in Berührung sind, sondern stellenweise und wohl in sehr kleinen Intervallen Absonderungen darbieten, welche die Reflexion des eingedrungenen Lichts ermöglichen. Wegen des wellenförmigen Habitus der über einander gelagerten Schichten der Perlmutter gelingt es aber nicht leicht ein Stück zu finden, welches das Nebelbild mit gehöriger Deutlichkeit zeigt. Gewöhnlich sieht man in der Nähe an einem der Gitterspectren einen gefärbten Fleck von unregelmäfsigen Umrissen und an eine Messung ist nicht zu denken. Kommen dagegen in Krystallen sehr feine innere Absonderungen vor, so läfst sich erwarten, dafs dieselben eine feste Richtung einhalten, einer bestimmten wirklichen oder möglichen Krystallfläche parallel seyen und dafs sich daher jene von den Brechungen und inneren Reflexionen abhängigen Erscheinungen an den Krystallen mit gröfserer Präcision zeigen. Dagegen verschwinden, theils wegen der aufserordentlichen Feinheit der Absonderungen, theils wegen der gröfseren Härte und Gleichartigkeit der schillernden Krystalle, die Beugungserscheinungen an der natürlichen oder geschliffenen Fläche wie es scheint fast vollständig.

Es giebt Adulare und Labradore, welche in hohem Grade schillern, und andere, die es in geringerem Grade oder absolut nicht thun. Das Vorhandenseyn der inneren Absonderungen ist also diesen Stoffen nicht wesentlich. Fremde Beimischungen, die besondern Umstände der Krystallisation waren hier wohl von Einfluſs. Die Feldspäthe scheinen in dieser Beziehung bevorzugt; ich halte es aber für wahrscheinlich, dafs auch in andern Krystallen die das Schillern bedingenden Absonderungen existiren können, dafs es aber passender Schliffe bedarf, um durch Verkleinerung

des Winkels zwischen einer Aufsenfläche und den inneren Durchgängen den Austritt des Lichts zu ermöglichen.

Nicht blofs Krystalle und Perlmutter zeigen das Schillern. Alle Hölzer, insbesondere polirtes Mahagoniholz, ferner eingesalzenes und geräuchertes Fleisch, zeigen auf Schnittflächen, welche mäfsige Winkel mit den Fasern machen, Erscheinungen, welche denen der schillernden Krystalle analog sind. Beim geräucherten Fleisch können sogar möglicherweise noch Beugungserscheinungen zum Schiller treten. Allezeit läfst sich bei derartigen Körpern wegen des bekannten Faserlaufs die für das Schillern günstigste Stellung des Objects zum Voraus bestimmen. Das maserige wimmerige Holz verdankt die Schönheit seiner Oberfläche den unter allen möglichen Winkeln gegen die Aufsenfläche verlaufenden Holzfasern, deren äufserste prismatische Spitzen immerhin einen gehörigen Grad von Durchsichtigkeit haben, um Licht, wenn auch auf kleine Tiefe, eindringen zu lassen und an stellenweisen Absonderungen wieder nach Aufsen zu senden.

§. 4.

Die schärfste Probe, auf welche man die Hypothese von den inneren Durchgängen stellen kann, besteht wohl darin, dafs man die optischen Consequenzen dieser Hypothese theoretisch feststellt und diese mit directen Beobachtungen und Messungen an schillernden Krystallen zusammenhält. Natürlich kann es sich hier zunächst nur um die Richtung des Schillerns, nicht aber um dessen Qualität handeln, denn diese hängt von Elementen ab, die sich der Messung entziehen.

Bei der nachfolgenden Darstellung abstrahire ich von der Doppelbrechung, die an den fraglichen Stoffen nur wenig in Betracht kommt; ferner werde ich hiebei diejenige Auffassung des Brechungsgesetzes zu Grunde legen, welche ich in einem späteren Aufsatze auseinander setzen werde.

In der Fig. 19 Taf. III sey OA die schillernde Krystallfläche, On deren Normale; Oi die Normale der inneren

Durchgänge. Aus O werden nur zwei Halbkreise beschrieben, der erste mit dem beliebigen als Einheit angenommenen Halbmesser, der zweite mit einem Halbmesser On gleich dem Brechungscoëfficienten n für mittleres Licht. Die durch On und Oi gelegte Ebene (die Ebene des Papiers) ist dann die Haupteinfallsebene und wir betrachten zunächst den Fall, dafs das einfallende Licht in dieser Ebene liege. Ist nun LO ein einfallender Strahl, so projicire man L nach On auf den äufseren Kreis in l; dann ist lO die Richtung des gebrochenen Strahls. Da dieser an einer inneren Lamelle zurückgeworfen wird, so mache man $im=il$; dann ist Om die Richtung des reflectirten Strahls im Innern des Krystalls, und wenn man endlich m auf den innern Kreis in M projicirt, so ist OM die Richtung, nach welcher ein Theil des längs LO auffallenden und in den Krystall eingedrungenen Lichts ins alte Mittel zurückkehrt; OR ist die Richtung des an der Oberfläche gespiegelten Lichts.

Setzt man den Einfallswinkel $LOn=\alpha$, den zugehörigen Brechungswinkel $lOn=\beta$, den Winkel der inneren Durchgänge mit der Krystallfläche $iOn=\varphi$, ferner $\angle mOn=\beta_1$, $\angle MOn=\alpha_1$, so bestehen folgende drei Relationen:

1) $\sin\alpha=n\sin\beta$, $\frac{1}{2}(\beta+\beta_1)=\varphi$, $\sin\alpha_1=n\sin\beta_1$,

so dafs also, wenn α, φ und n gegeben sind, der Winkel α_1 und somit der Winkel $MOR=\alpha+\alpha_1$, d. h. der Winkel zwischen der Richtung des Schillers und des gespiegelten Lichts gefunden werden kann. Kennt man umgekehrt durch Messung α und α_1, sowie n durch eine besondere Bestimmung, so ergiebt sich φ aus der mittleren der drei Gleichungen, und es dürfte als eine Bestätigung der Hypothese angesehen werden, wenn man für die verschiedensten Incidenzen doch immer sehr nahe denselben Werth von φ erhielte.

Durch Discussion der obigen Gleichungen, oder wie ich lieber möchte durch Anschauung der Fig. 19 Taf. III erhält man nun ein Bild aller Verhältnisse, namentlich der Haupt- und Gränzfälle. Nimmt man auf dem äufseren

Kreise rechts und links vom Fixpunkte i zwei Punkte l und m in gleichem Abstande von i, mit der einzigen Beschränkung, dafs ihnen Projectionen auf dem inneren Kreise zukommen müssen, so geben die Projectionen L und M diesem Punkte auf den inneren Kreis, mit O verbunden, eine zusammengehörige Eintritts- und Schillerrichtung. Ferner ersieht man unmittelbar, dafs diese Richtungen vertauschbar sind: fällt nämlich Licht längs MO ein, so schillert der Krystall nach OL, während er nach OM schillert, wenn LO die Eintrittsrichtung ist.

Fallen die Punkte l und m mit i zusammen, so sey J die Projection von i auf den innern Kreis; dann ist JO die eigenthümliche Incidenz, bei welcher das Licht nach der ersten Brechung normal auf die inneren Durchgänge fällt und daher in sich zurückkehrt. Zur Bestimmung des Winkels $JOn=a$, hat man

$$2)\quad \sin a = n \sin \varphi.$$

Steht ein Auge bei J und eine Flamme zwischen O und J, so sieht dasselbe den Schiller des Krystalls durch die Flamme hindurch. Man könnte aber auch zwischen J und O ein kleines Gaufs'sches Heliotrop oder nur ein unbelegtes Planglas unter passendem Winkel aufstellen und so den Schiller von der Seite beleuchten.

Es sey ferner $ki=in$ und K die Projection von k auf den innern Kreis; dann ist KO die Incidenz, bei welcher der Schiller längs On, also normal, vom Krystall ausgeht, oder OK die Richtung des Schillers für normale Incidenz. Bezeichnet man den Winkel KOn mit a_1, so hat man

$$3)\quad \sin a_1 = n \sin 2\varphi.$$

Die Tangente in A bestimmt durch ihren Schnitt a mit dem äufseren Kreise die Gränze nach links für den beweglichen Punkt l; der Winkel $aOn=\beta_0$ ist der gröstmögliche Brechungswinkel (der Gränzwinkel) wie er der streifenden Incidenz längs AO entspricht. Macht man daher $ib=ia$ und projicirt b nach B, so wäre OB die Richtung des Schillers für streifenden Einfall, und zugleich BO die Eintrittsrichtung für streifend nach OA austretenden Schiller.

Der Gränzwinkel β_0 ist bestimmt durch die Gleichung $1 = n \sin \beta_0$; hiemit erhält man $\angle aOb = 2(\beta_0 - \varphi)$, $\angle nOb = \angle aOk = \beta_0 - 2\varphi$, und hieraus zur Bestimmung des Winkels $nOB = a_2$

$$\sin a_2 = n \sin(\beta_0 - 2\varphi)$$

daher endlich

$$4)\quad \angle AOB = \tfrac{1}{2}\pi + a_2.$$

Jeder Radius innerhalb des Winkelraums AOB kann als Eintritts- oder als Schillerrichtung angesehen werden. Aber Strahlen, welche rechts von B eintreten, kommen nach der Reflexion an den inneren Durchgängen zu schief an die Krystallfläche, als dafs sie noch austreten könnten (Fig. 17 Taf. III).

Untersuchen wir noch den Einfluſs der Gröfse des Winkels φ auf die Gränzen der Erscheinung. Der Punkt a ist durch den Brechungscoëfficienten gegeben; denkt man sich nun der Punkt i rücke nach links, so wird dadurch auch der Punkt b, für welchen allezeit $bi = ia$ ist, nachgezogen. Für $2\varphi = \beta_0$ fällt i auf die Mitte von an, und b auf n, d. h. nur für streifende Incidenz ist senkrechter Schiller möglich, sonst ist er schief nach vorn. Nähert sich i dem a noch weiter, so fällt b links von n; der Bogen ab wird immer kleiner, und eben damit auch der Winkel AOB. Fällt endlich i mit a zusammen ($\varphi = \beta_0$), so gäbe nur noch die streifende Incidenz nach AO einen ebenfalls streifenden Schiller nach OA. Ueberschreitet aber i vollends den Punkt a ($\varphi > \beta_0$), so gelangt das an den Durchgängen reflectirte Licht überhaupt nicht mehr zum Austritt durch die betrachtete Krystallfläche, dagegen kann es immerhin durch seitliche, natürliche oder künstliche Flächen austreten.

Die bisher betrachteten Brechungen beim Ein- und Austritt sind bei Anwendung weifsen Lichts von Farbenerscheinungen begleitet, die sich sehr leicht nach der nächstens von mir in einem Aufsatz angegebenen Methode studiren lassen. Man findet so, dafs die Farbenzerstreuung in gehörigem Abstand von den Gränzrichtungen wenig verän-

derlich und überhaupt schwach ist; auch scheint sie bei schillernden Krystallen theils durch die Interferenzfarben der feinen Durchgänge, theils durch Beugung des Lichts an den disparat liegenden Absonderungen ziemlich maskirt zu werden.

§. 5.

Wir betrachten nun den allgemeinen Fall, dafs ein beliebiger nicht in der Haupteinfallsebene gelegener Strahl auf den Krystall falle. Statt der Halbkreise aus O mit den Halbmessern 1 und n legen wir um O zwei Halbkugeln von den Halbmessern 1 und n und bestimmen den einfallenden Strahl durch den Punkt P, in welchem der gegen O gerichtete Strahl die innere Kugel trifft. Projicirt man P nach On auf die äufsere Halbkugel in p, so ist pO die Richtung des Strahls nach der ersten Brechung. Legt man ferner in Fig. 20 Taf. III (welche zu Fig. 19 in einer einfachen nach den Principien der darstellenden Geometrie unmittelbar verständlichen Beziehung steht) auf der äufseren Halbkugel einen gröfsten Kreis durch p und i, macht $iq = ip$, so ist Oq die Richtung des Strahls im Krystall nach der Reflexion an einem innern Durchgang, und q auf die innere Halbkugel in Q projicirt, erhält man die zur Einfallsrichtung PO gehörige Richtung OQ des Schillers. Die Punkte P und Q, welche zu p und q in so einfacher Beziehung stehen, sind in Fig. 20 nicht angegeben; überhaupt sind die Gesetzmäfsigkeiten auf der äufseren Halbkugel nicht auf der inneren zu suchen.

Das bisher Gefundene läfst sich etwas allgemeiner so formuliren: Legt man durch den Punkt i, in welchem die Normale Oi der inneren Durchgänge die äufsere Halbkugel trifft, einen beliebigen gröfsten Kreis, nimmt auf demselben zwei von i gleichweit abstehende Punkte und projicirt die letzteren auf die innere Halbkugel, so erhält man durch Verbindung dieser Projectionen mit O zwei Richtungen, wovon die eine die Richtung des Schillers ist, wenn die andere als Einfallsrichtung genommen wird.

Verbindet man, immer auf der Halbkugel vom Halb-

messer n operirend, p und q mit n durch Bogen gröfster Kreise, so ist $\angle nOp = \beta$ der zum Einfallswinkel $nOP = \alpha$ gehörige Brechungswinkel; ebenso gehört $\angle nOq = \beta_1$ zum Austrittswinkel $nOQ = \alpha_1$ und man hat einmal

$$\sin\alpha = n\sin\beta, \quad \sin\alpha_1 = n\sin\beta_1.$$

Ferner seyen die Azimuthe des einfallenden und austretenden Strahls, bezogen auf die Haupteinfallsebene, $\angle inp = \vartheta$, $\angle inq = \vartheta_1$; dann geben die sphärischen Dreicke pni und pnq folgende Relationen:

$$5.\quad \begin{cases} \cos pi &= \cos\beta\,.\,\cos\varphi + \sin\beta\sin\varphi\,.\,\cos\vartheta, \\ \sin p &= \frac{\sin\vartheta\,.\,\sin\varphi}{\sin pi}, \\ \cos\beta_1 &= \cos\beta.\cos 2pi + \sin\beta.\sin 2pi.\cos p, \\ \sin(\vartheta+\vartheta_1) &= \frac{\sin p\,.\,\sin 2pi}{\sin p_1}, \end{cases}$$

so dafs also, wenn n und φ bekannt sind, und α und ϑ beliebig angenommen werden, β_1 und ϑ_1 oder in letzter Instanz die Bestimmungsstücke ϑ_1 und α_1 der Richtung des Schillers berechnet werden können.

Die Discussion der verschiedenen Hauptfälle, insbesondere die Bestimmung der Gränzen geschieht nun wiederum leichter durch geometrische Betrachtungen, als mit Hülfe der Formeln. Ein beliebiger durch i gelegter Grofskreisbogen ip Fig. 20 Taf. III treffe den Kreis ac in p_0; ferner mache man $iq_0 = ip_0$, und P_0 und Q_0 bedeuten die Projectionen von p_0 und q_0 auf die innere Halbkugel; dann ist OQ_0 die Schillerrichtung für streifenden Eintritt nach P_0O. Giebt man nun dem Bogen ip_0 der Reihe nach immer andere Stellungen um i und bestimmt jedesmal das zugehörige q_0, so liegen offenbar alle q_0 auf einem Kreisbogen dbc, welcher mit cad symmetrisch liegt in Beziehung auf den zur Haupteinfallsebene senkrechten Mittelbogen cid. (In der Fig. 19 Taf. III ist die Horizontale as die Verticalprojection des Bogens cad, ebenso bs die von cbd, und is die des Mittelbogens cid.) Es umschliefst somit das Zweieck $cadbc$, Fig. 20 (oder asb Fig. 19), alle möglichen p und q und der

unter dem Zweieck liegende Theil der inneren Halbkugel alle möglichen P und Q. (In Fig. 19 ist $ACBLA$ die Verticalprojection aller möglichen P und Q, wobei BC die Verticalprojection der Quere ist, längs welcher sich der Bogen bs auf die innere Kugel projicirt.) Hiermit sind die Gränzen der Erscheinung vollständig bestimmt; es knüpfen sich aber hieran noch einige weitere Bemerkungen. Ein beliebiger Lichtstrahl PO mache, während er sein Azimuth stetig ändert, mit dem vertical gedachten On immer denselben Winkel; dann durchläuft die Projection p von P auf der äufseren Halbkugel einen bis an den Gränzbogen cbd reichenden horizontalen Kreisbogen $\gamma_1 p \delta_1$ vom Halbmesser nl und der entsprechende Punkt q durchstreicht den symmetrischen und gleichen Bogen $\gamma_0 q \delta_0$, natürlich in der Art, dafs immer die zusammengehörigen Punkte p und q auf demselben durch i gehenden Grofskreisbogen piq liegen. Die Bögen $\gamma_1 p \delta_1$ und $\gamma_0 q \delta_0$ kreuzen sich zweimal auf dem Mittelbogen in γ und δ, und es entsprechen diese Punkte dem Falle, wo die Richtung des Eintritts und des Schillerns in einer zur Haupteinfallsebene senkrechten Ebene liegen und mit jener gleiche Winkel auf jeder Seite bilden. (In Fig. 19 sind die auf Oi in t sich kreuzenden Geraden $l\lambda$ und $m\mu$ die Verticalprojectionen der Bögen $\gamma_1 p \delta_1$ und $\gamma_0 q \delta_0$.) Aufser den zuletzt genannten Bögen enthält Fig. 20 noch die punktirten durch k und n gehenden Kreisbögen, welche sich auf den Fall beziehen, dafs das Licht unter einem Winkel auf den Krystall fällt, bei welchem, wenn der Strahl in der Haupteinfallsebene liegt, der Schiller normal vom Krystall ausgeht; mit Hülfe eines später zu beschreibenden Instruments werden wir für diesen Fall zusammengehörige Werthe von α, ϑ und α_1, ϑ_1 messen und mit der Hypothese von den inneren Durchgängen zusammenhalten.

II. Methode der Beobachtung an schillernden Krystallen.

§. 6.

Nachdem im Bisherigen die optischen Wirkungen innerer Durchgänge, wenigstens was die Richtung des durch

sie modificirten Lichts anlangt, aus einander gesetzt sind, wende ich mich zu den Methoden der Beobachtung. Zu genaueren Messungen eignet sich, wie man sich leicht denken kann, nur der Fall, wo sich das Licht in der Haupteinfallsebene bewegt, und ich setze daher zunächst voraus, man habe für einen schillernden Krystall die Lage dieser Hauptebene bestimmt und am Krystall oder der ihn tragenden Glasplatte bezeichnet; ich werde aber bei Besprechung einzelner Mineralien über diese Bestimmung das Nöthige sagen.

Das Goniometer, dessen ich ich mich zu den Messungen bedient habe, ist der Hauptsache nach das von Charles, wie es zur Bestimmung von Prismenwinkeln und Brechungscoëfficienten angewendet wird. Ein horizontaler getheilter Kreis trägt in der Mitte eine drehbare Scheibe, welche den Krystall aufnimmt; ein horizontales Fernrohr ist um die verticale Axe des Kreises drehbar und kann nach jedem Radius des Theilkreises aufgestellt werden. Der Krystall wird nun auf der centralen Scheibe so befestigt, dafs die Haupteinfallsebene dem Theilkreise parallel also horizontal wird. In Fig. 19 sey, wie früher, ON die Normale des Krystalls und O das Centrum des Theilkreises, αO der einfallende, OR der reflectirte Strahl, OM die Richtung des Schillers. Man visirt nun zuerst (am Krystall vorbei oder nach dessen Hinwegnahme) gegen die Lichtspalte, wobei das Fernrohr die Stellung $L_0 O$ einnimmt: dann bringt man es in die Richtung RO, nach welcher das Spiegelbild der Spalte gesehen wird, und endlich in die Richtung MO des Schillers. Die letzte Visur ist wegen der durchs Fernrohr noch vermehrten Verwaschenheit des Nebelbilds immer etwas unsicher, weswegen man das Mittel aus mehreren Einstellungen auf den intensivsten Schiller nehmen wird. Gewöhnlich habe ich aber in der Art beobachtet, dafs das Fernrohr zuerst ungefähr in die Richtung des Schillers gestellt und dann fixirt wurde; durch leichtes Hin- und Herdrehen der den Krystall tragenden Scheibe läfst sich dann bei ruhendem Auge die Stellung des Krystalls für den in-

tensivsten Schiller besser fixiren als bei ruhendem Krystall, aber bewegtem Fernrohr und Auge. Nachdem dieſs geschehen ist, wird erst das Spiegelbild einvisirt. In welcher Ordnung man aber beobachten mag, so erhält man, aus den die drei Visuren begleitenden Ablesungen, die Winkel $L_0 OR = \varrho$ und $L_0 OM = \mu$ und hieraus

$$\angle LON = \tfrac{1}{2}(\pi - \varrho) = \alpha$$
$$\angle MON = \mu - \varrho - \alpha = \alpha_1.$$

Ergäbe sich $\alpha > \mu - \varrho$, so wäre α_1 negativ zu nehmen.

Jedes Paar von Werthen α und α_1 bestimmt mit Hülfe der Gleichungen (1) in §. 4 die Neigung φ der hypothetischen Durchgänge gegen die Krystallfläche, und es wird sich zeigen, dafs, für denselben Krystall und für alle Incidenzen, φ als constant angesehen werden darf. Hat aber so die Hypothese ihre Bestätigung erhalten, so wird man zur Bestimmung von φ den möglichst einfachen Weg einschlagen, und dieser besteht wohl darin, dafs man das Licht normal auffallen läfst und den Winkel $KON = \alpha_1$ (Fig. 19 Taf. III und §. 4, 3) mifst, unter welchem der Schiller austritt. Man hat nämlich:

$$\sin 2\varphi = \frac{1}{n} \sin \alpha_1.$$

Operirt man im dunklen Zimmer mit Sonnenlicht, so erhält der Krystall die fragliche Stellung dadurch, dafs man ihn mit seiner Scheibe so lange dreht, bis das Spiegelbild der Spalte auf diese selber fällt. Bei den Beobachtungen mit Kerzenlicht und Collimator geht dieſs nicht an; doch ist es unter allen Umständen möglich, die Krystallfläche normal zum einfallenden Licht zu stellen. Hat man nämlich für eine beliebige Stellung des Krystalls den Winkel ϱ und folglich $\alpha = \frac{1}{2}(\pi - \varrho)$ bestimmt, so braucht man blofs den Kreis sammt Krystall um den Winkel α in der Richtung $L_0 R$ zu drehen, damit ON mit OL zusammenfalle.

§. 7.

Eine andere Beobachtungsmethode, bei welcher statt der Winkel nur Längen gemessen werden, besteht in Folgendem: Der Krystall AB (Fig. 21) wird mit horizontaler

Hauptebene an einem verticalen um seine Axe drehbaren Draht fixirt; eine seitlich bei L stehende Lichtflamme ist die Lichtquelle, deren Abstand LO vom Krystall 3 bis 5 Decimeter betragen kann. Das dem Krystall möglichst genäherte Auge sieht nun nach RO das Spiegelbild der Flamme, nach MO das Nebelbild. Stellt man aber in einem Abstand von 2 bis 3 Metern einen Maafsstab horizontal auf, dessen Längenrichtung xy möglichst senkrecht zur verlängerten RO steht, so wird sich das Spiegelbild nach r, das Nebelbild nach m projiciren. Man mifst nun rm und die drei Seiten des Dreiecks LOr, und berechnet die Winkel $LOR = 2\alpha$ und $mOr = \mu - \varrho$ (s. §. 6). Diese an sich nicht sehr genaue Methode kann sogar mit einigem Vortheil dann angewendet werden, wenn die Richtungen von Spiegelung und Schiller einander ziemlich nahe liegen und eine Einstellung des Goniometerfernrohrs auf den in (§. 6) wegen der Nähe des diffuse gespiegelten Lichts nicht gut angeht.

§. 8.

Es schien mir nicht ohne Interesse, auch einige Messungen für den Fall anzustellen, dafs das Licht aufserhalb der Haupteinfallsebene eintritt, wo dann die in §. 5 entwickelten Gesetze gelten müssen, wenn die Hypothese von den inneren Durchgängen stichhaltig ist. Zu diesem Zwecke habe ich aus anderweitigen Apparaten ein theodolitartiges Instrument zusammengestellt, das in Fig. 22ª und 22ᵇ Taf. III im Aufrifs und Grundrifs dargestellt ist und welches ich *Glaukoskop* (γλαυκὸς, *chatoyant*) nennen möchte. Auf einer starken viereckigen Zinkplatte ist ein getheilter Kreis aa mit der Alhidade bb festgeschraubt. Die Mitte der letzteren enthält eine Hülse zur Aufnahme eines Drahts, an dessen Obertheil O der schillernde Krystall mit Wachs befestigt wird. Der Kreis aa ist umgeben von einem um ihn drehbaren Ring rr mit zwei diametralen Marken, welche erlauben die Drehung des Rings um den horizontalen Kreis zu messen. Auf einem Vorsprung v des Rings steht die Säule eines Wollaston'schen Goniometers W, an dessen Scheibe durch ein Winkelstück ein Rohr On befestigt ist, dessen

Neigung an der Theilung der verticalen Goniometerscheibe gemessen werden kann. Das Goniometer *W* und der Ring *rro* bilden so ein Ganzes, das sich leicht abheben läfst, so dafs man mit dem Auge sehr nahe an den Krystall herankommen kann, was sowohl für die Justirung des Krystalls, als für die Bestimmung der Haupteinfallsebene nützlich ist.

Das Rohr *On* ist ein verkleinerndes Fernrohr, dessen Objectiv, einem Mikroskope entnommen, 2 Ctm. Brennweite hat; das Ocular besteht aus einer Sammellinse von 6 Ctm. Brennweite. Beide Gläser stehen von einander ab um die Summe ihrer Brennweiten und 6 Ctm. über der Ocularlinse enthält das Rohr bei *n* eine kleine Oeffnung; ein feines Drahtkreuz ist in der Brennweite des Objectivs ausgespannt. Dieser improvisirte optische Apparat ist ohne Zweifel sehr unvollkommen, aber ziemlich ausreichend. Richtet man nämlich ein solches Rohr gegen einen schillernden Krystall, so sieht man (wie sich nach den Bemerkungen in §. 3 erwarten läfst) das Nebelbild einer Flamme oder eines Fensters mit ziemlicher Deutlichkeit, namentlich beim Adular.

Der Nullpunkt des Verticalkreises, entsprechend dem verticalen Stand der optischen Axe des Rohrs, wurde dadurch bestimmt, dafs man den Obertheil mit dem Ring auf eine horizontale Glasplatte setzte und mit Hülfe eines Quecksilberhorizonts die Mitte des Drahtkreuzes mit der Mitte des Bildes der Objectivfassung zur Coïncidenz brachte. Die weiteren Vorbereitungen zu einer Messung bestanden in Folgendem: Der Krystall wird durch Verschieben des Drahts in seiner Hülse in solche Höhe gebracht, dafs seine Mitte mit dem Durchschnittspunkt *O* der Axen des horizontalen und verticalen Kreises zusammenfällt. Nach Hinwegnahme des Obertheils wird dann der Krystall senkrecht zur Axe des Kreises *aa* gestellt, indem man ihn auf seiner Wachsunterlage so lange subtil drückt, bis das Spiegelbild passender Objecte stehen bleibt, wenn die Alhidade *bb* sammt Krystall ringsum gedreht wird.

Nun wurde, so gut es ging, die Haupteinfallsebene des

Krystalls durch den Nullpunkt der Theilung des Horizontalkreises gelegt. Zu diesem Zwecke stellte ich die Fufsplatte horizontal, in einigem Abstande vom Fenster, dessen Mitte gegenüber auf und drehte dieselbe auf ihrer Unterlage so lange, bis das sehr nahe beim Krystall befindliche, an demselben vorbei visirende Auge das Bild des verticalen Mittelstabs des Fensters, gesehen in der polirten Umfangsfläche des horizontalen Kreises, den Nullpunkt der Theilung decken sah. Nachdem dann die Alhidade *b b* auf Null gestellt war, wurde der Krystall in seiner Hülse so lange gedreht, bis dem Auge das Nebelbild des Mittelstabs ebenfalls in der Richtung seines Spiegelbildes im Kreise erschien. Eine hohe verticale Lichtspalte würde sich zu dieser Einstellung wohl noch besser eignen.

Unter Ausschlufs anderweitigen Lichts wurde hierauf die Flamme *K* einer Schieblampe, in einer durch den Nullpunkt und die Axe des Horizontalkreises gehenden Verticalebene, in solcher Höhe aufgestellt, dafs der Schiller vertical wurde und daher nach aufgesetztem Obertheil, bei verticalem Stand des Rohrs, die Mitte des Nebelbildes der Flamme mit dem Kreuzpunkt zusammenfiel. Der Verticalkreis hatte hierbei die in der Fig. 22 Taf. III angegebene Stellung, senkrecht zur Einfallsebene, weil von dieser Stellung aus, für welche auch die Marken des Rings mit dem Nullpunkt des Horizontalkreises zusammenfallen, das rechts oder links von der Einfallsebene austretende Nebelbild mit gleicher Leichtigkeit aufzufinden ist.

Bei den Beobachtungen selber wurde endlich die Alhidade *b b* sammt Krystall der Reihe nach um gleiche Winkel gedreht und jedesmal Höhe und Azimuth des Nebelbildes bestimmt. Wie roh und primitiv die ganze Procedur auch scheinen mag, so hat sie doch, wie sich später zeigen wird, zu befriedigenden Resultaten geführt; auch glaube ich, dafs es nicht schwer halten wird, das Instrument und die Beobachtungsmethoden zu verbessern.

Das Instrument kann natürlich auch zu Beobachtungen in der Haupteinfallsebene dienen; man braucht hierzu nur

den Obertheil aus der in Fig. 22 dargestellten Lage um 90° zu drehen. Durch Erhöhung und Erniedrigung der Flamme lassen sich die Einfallswinkel verändern und am Höhenkreise messen. Zu genaueren Bestimmungen eignen sich aber die Beobachtungen am horizontalen Goniometer (§. 6) viel besser, besonders wenn man, statt des gewöhnlich 12 bis 15 Mal vergrößernden Fernrohrs, ein solches anwendet, wie es Steinheil zu seinen kleinen Spectralapparaten giebt. Die Annehmlichkeit eines solchen Rohrs habe ich leider erst bemerkt, nachdem ich mit dem alten viele Zeit, und Augen sehr in Anspruch nehmende Messungen gemacht hatte. Ein solches Rohr zeigt auch, wenn man umgekehrt, d. h. durch Objectiv nach einem geschliffenen Labrador in der Richtung des Schillers durchsieht, sehr deutlich das Nebelbild eines Fensters und seiner Umgränzung.

(Fortsetzung folgt.)

III. *Beiträge zur krystallographischen Chemie; von Dr. J. Schabus.*

1. Cumiosäure $C_{20}H_{12}O_4$.

Die folgenden Resultate der Untersuchung machen es sehr wahrscheinlich, dafs die Krystalle dieser Säure dem von Mitscherlich am unterschwefligsauren Kalke entdeckten Krystallsysteme angehören. Die Formen der nur selten wasserhellen, meistens weifsen Krystalle werden gewöhnlich von den Pinakoïdflächen *P* und *Q* (Fig. 1 Taf. III), der Fläche des Domas *v* und einer Fläche *N* gebildet, welche die Kante $\frac{P}{Q_1}$ abstumpft. Dieses Hemiprisma erscheint meistens polarhemiëdrisch, so dafs nur die eine Fläche desselben an der Kante $\frac{P}{Q_1}$ vorkommt, während die parallele

Fläche fehlt. Die Fläche des Hemidomas v ist an vielen Krystallen durch eine andere (o, Fig. 2 und 3 Taf. III) ersetzt, welche zu P wahrscheinlich senkrecht steht. Aufser diesen Gestalten findet man noch zuweilen die Flächen eines zweiten Hemiprismas M und die eines Hemidomas w, jedoch nur als sehr schmale Abstumpfungen der Kanten $\frac{P}{N}$ und $\frac{v}{o}$. Die Krystalle sind nur selten rund herum ausgebildet; meistentheils sind sie am einen Ende abgebrochen oder wie in Fig. 1, keilartig zugeschärft. Diese Zuschärfungsflächen sind ganz uneben, und die mit Q oder N gebildeten Kanten konnten auch nicht näherungsweise bestimmt werden; und doch scheinen diese Flächen keine gewöhnlichen Bruchflächen (worunter ich keineswegs Spaltungs- oder Theilungsflächen verstehe), sondern Zwillingsflächen zu seyn.

Der Habitus der Krystalle ist meistens tafelartig, parallel der Fläche P, oder prismatisch in der Richtung der Zone $\frac{P}{Q}$. Nur an sehr dünnen und langen Prismen habe ich die Flächen der beiden Hemiprismen M und N, sowie die des Hemidomas w beobachtet, wie in Fig. 2 ersichtlich ist. Wenn die Flächen Q und v vorherrschen und die Fläche P fast vollständig verdrängen, so bekommen die Krystallsegmente einen pyramidalen Habitus, der übrigens nur an sehr wenigen Individuen beobachtet wurde. Die Krystalle lassen sich parallel der Fläche P sehr leicht spalten, auch sind die dünnen Blättchen etwas biegsam. Hieraus mag sich wohl auch die Erscheinung erklären, dafs gröfsere Krystalle mitunter sehr stark gebogen sind, so dafs die Fläche P gleichsam ein Stück einer Cylindermantelfläche bildet, deren Axe der Kante $\frac{v}{P}$ parallel ist. Die Krystallblättchen sind etwas weniger hart als Gyps, an den sie überhaupt durch die eben erwähnten Eigenschaften erinnern.

Die Flächen der Pinakoide P und Q, des Hemidomas v und des Hemiprismas M sind meistens stark glänzend und

spiegeln gut. Auf P herrscht vorzüglich der Perlmutterglanz vor, die übrigen Flächen hingegen haben Glasglanz, der an einzelnen Flächen auch perlmutterartig, seltener fettartig ist. Tritt das Pinakoid o als Gränzfläche auf, so ist diese nur wenig glänzend und nicht selten trichterartig vertieft, so dafs von ihr nur der Rand eingesäumt erscheint; die Kante $\frac{o}{P}$ habe ich daher an keinem Krystalle genau zu bestimmen vermocht. Die erhaltenen Werthe liegen zwischen 89° 15′ und 90° 20′, weshalb es sehr wohl möglich ist, dafs diese Kante nicht genau 90° beträgt, obwohl sie kaum mehr als $\frac{1}{2}$°, höchtens $\frac{3}{4}$° davon verschieden seyn kann. Durch die erhaltenen Resultate läfst sich übrigens ein von 90° verschiedener Werth ebenfalls nicht besser rechtfertigen, als die hier gemachte Supposition, dafs die Krystalle dem Mitscherlich'schen Systeme angehören. Aus den angeführten Gründen habe ich der Rechnung auch nicht den Kantenwerth $\frac{o}{Q}$, sondern den genauer bestimmten $\frac{v}{Q}$ zu Grunde gelegt.

Die Werthe der für die Berechnung benutzten Kanten habe ich an mehreren Krystallen bestimmt, und natürlich jene ausgewählt, welche mir, wegen der Klarheit der Bilder, als die verlässigsten erschienen sind. So schwankten die Werthe an verschiedenen Individuen für $\frac{P}{Q}$ zwischen 105° 20′ und 106° 5′, für $\frac{v}{P}$ zwischen 129° 12′ und 130, für $\frac{v}{Q}$ zwischen 108° 10′ und 108° 45′, für $\frac{N}{P}$ zwischen 111° 50′ und 112° 20′. Am unsichersten dürfte der Werth für $\frac{v}{Q}$ seyn, weil ich denselben nur an zwei Individuen bestimmen konnte und die Klarheit der Spiegelbilder vieles zu wünschen übrig liefsen.

Wählt man die Flächen o, P und Q als Pinakoide, N als die Fläche des der Grundgestalt entsprechenden Hemiprismas, und v als das zugehörige Hemidoma, so erhalten die Gestalten, wenn man $OA = a$, $OB = b$ und $OC = c$ setzt (Fig. 4 Taf. III), die folgenden Verhältnisse und Zeichen:

$a:\infty b:\infty c$		oP	für o
$\infty a:\ b:\infty c$		$\infty \breve{P}\infty$	» P
$\infty a:\infty b:\ c$		$\infty \bar{P}\infty$	» Q
$\infty a:\ b:\ c$		$\infty P_{,}$	» N
$\infty a:\ b:2c$		$\infty \breve{P}_{,}2$	» M
$a:\ b:\infty c$		$'\breve{P}\infty$	» v
$\frac{1}{2}a:\ b:\infty c$		$\frac{1}{2}'\breve{P}\infty$	» w

Die bestimmten Neigungswinkel sind:

	gemessen		berechnet	
$o:P$	$= 90°$	$0'$*		
$P:Q$	$=105$	48*		
$P:v$	$=129$	30*		
$v:Q$	$=108$	30*		
$N:P$	$=112$	4*		
$o:Q$	$=101$	(nahe)	$100°$	$46'$
$o:N$	$=$		79	38
$P:M$	$=137$	$25'$	137	33
$P:w$	$=112\frac{1}{2}$	(nahe)	112	23
$P:Q_1$	$=$		74	12
$M:N$	$=154$	$39'$	154	31
$Q:N$	$=\ 37$	50	37	52
$Q_1:N$	$=142$	10	142	8
$Q:M$	$=\ 63$	35	63	21
$v:w$	$=163$	10	162	53
$o:w$	$=157$	50	157	37

Das Axenverhältnifs ist:

$$a:b:c = 1:1{,}2389:0{,}8353.$$

Die Krystalle sind so gestellt, dafs die Diagonale c von rechts nach links, und b von vorn nach rückwärts geht. Nennt man den Winkel, welchen die beiden Diagonalen im hinten liegenden rechten Quadranten einschliefsen α, den, welchen die Axe mit der Diagonale c oben rechts bildet β und den, welchen die Axe mit der Diagonale b hinten und oben einschliefst γ, so ist:

$$\alpha = 106° 55';\quad \beta = 78° 48';\quad \gamma = 93° 5'.$$

Die Winkel der Coordinatenebenen ergeben sich aus den oben angegebenen Kantenwinkeln, die die Pinakoïde unter einander bilden.

Auch Zwillinge bilden die Krystalle und zwar nach zwei verschiedenen Gesetzen. Die eine Art von Zwillingen entsteht ähnlich den Karlsbader- und Elbogner Feldspathzwillingen, indem die Individuen sich parallel der Fläche *P* aneinander legen, oder vielmehr einander durchdringen. Das eine, viel kleinere Individuum verschwindet fast ganz in dem gröfseren, und nur das Ende an der obern Domenfläche ragt hervor, wobei die Domenflächen beider Individuen gegeneinander geneigt sind und einspringende Winkel bilden (Fig. 5 Taf. III).

Die zweite Art von Zwillingen gehört zu den Durchkreuzungszwillingen. Die Zwillingsfläche, welche als Krystallfläche nicht vorkommt, würde die Kante $\frac{o}{Q}$ abstumpfen; wahrscheinlich entspricht sie der Fläche $\bar{P}\infty$. Das Kreuz wird oft von sehr langen, aber stark gekrümmten Individuen gebildet, und ist ziemlich gerade, d. h. die Axen der beiden Individuen schneiden einander unter Winkeln, welche nicht viel von 90° abweichen. Natürlich treten die Flächen *P* des einen Individuums aus den Ebenen der *P*-Flächen des andern heraus. Wenn man ein solches Kreuz vorsichtig zerbricht, so erhält man die nur an einem Ende ausgebildeten Krystalle, welche am andern Ende, wie schon oben erwähnt, keilförmig erscheinen.

2. Parabansäure. $C_6H_2N_2O_6$.

Der Güte des Hrn. Prof. Dr. J. Redtenbacher verdanke ich ausgezeichnete Krystalle dieser Säure. Sie rühren von zwei verschiedenen Krystallisationen her und weichen in ihren Formen, wie es anfänglich scheint, sehr wesentlich von einander ab. Dieser Unterschied wird noch durch die Verschiedenheit der Färbung erhöht; die zuerst bereiteten Krystalle sind nämlich schwach rosenroth gefärbt, während die andern, welche theils aus wässeriger Lösung,

theils aus der Lösung in Salpetersäure erhalten wurden, vollkommen wasserhell sind; die genauere Untersuchung zeigte jedoch, dafs die Formen der gefärbten Krystalle mit den von mir schon früher beschriebenen (Bestimmung der Krystallgestalten, Wien 1855 S. 163) übereinstimmen. Die Gestalten der wasserhellen Substanz aber bestehen fast durchgehends aus den Combinationen, welche Hr. Dr. vom Rath in diesen Annalen (Bd. CX S. 93) beschrieben hat.

Hr. Dr. vom Rath hat zwar versucht, die beiden so verschiedenartig aussehenden Formen auf die gleichen Axen, d. h. auf dieselbe Grundform zurückzuführen; er gelangte jedoch nur zu einem negativen Resultate.

»Vergebens versucht man die von Schabus gemessenen Flächen auf meine Axenelemente zurückzuführen. Auf diese bezogen, würde Schabus' Fläche v die Axe a' in der Entfernung 0,5453 schneiden. An den von mir beschriebenen Krystallen kann sie demnach unmöglich auftreten. Wie dieses Räthsel zu lösen, mufs ich dahin gestellt lassen.«

Durch Messungen habe ich mich davon überzeugt, dafs die früher veröffentlichten Werthe vollkommen zuverlässig sind. Eine genauere Vergleichung zeigt aber auch, dafs die Gestalten, welche Rath beobachtete, von den in meiner Abhandlung angegebenen nicht specifisch verschieden sind, sondern sich durch eine Veränderung in der Stellung der einen oder der anderen Form als vollkommen gleichartig erweisen.

Fig. 6 und 7 Taf. III stellen die von Hrn. Dr. vom Rath beschriebenen Combinationen vor, und Fig. 8 ist meiner Abhandlung entnommen. Wird letztere Fig. 8 um die von oben nach unten gehende Axe um 180° gedreht, so dafs die rückwärts liegenden Flächen vorn hinkommen, und dreht man dann den Krystall um die von links nach rechts gehende horizontale Axe, bis v' Fig 8 vertical steht, also parallel zu a (Fig. 6) und somit auch o (Fig. 8) parallel zu P wird, so ist die Uebereinstimmung vollkommen hergestellt; Fig. 9 und 10 zeigen diese Stellung.

Die durch Dr. vom Rath veröffentlichten Winkelwerthe stimmen mit den von mir bestimmten genauer überein, als ich dieses zu erwarten berechtigt war. Denn die Flächen *o* und *p* gaben keine ganz klaren Bilder. »Die Kanten des Domas *v* stimmen so gut unter einander, dafs man diese Winkel wohl als genau bestimmt ansehen kann. Weniger gut spiegeln die Flächen der Pyramide und die des basischen Pinakoides.« Und doch betragen die gröfsten Differenzen unserer Resultate nicht mehr als 3 Minuten, ja einzelne Kantenwerthe stimmen vollkommen überein.

Wenn ich bei meiner ersten Untersuchung die Combination Fig. 6 beobachtet hätte, so würde ich ihr auch die Stellung dieser Figur gegeben haben; denn sie entspricht dem ganzen Habitus, auch wird dadurch die Neigung der Axe sehr klein. Durch diese Veränderung in der Stellung wird nun die Deutung der Flächen ebenfalls eine andere, natürlich ohne Einfluſs auf die Winkel zu nehmen.

Es ist nun:

	Rath	Schabus		Rath	Schabus
$\infty P 2$	m	$p_{,}$	$-P\infty$	P	o
$\infty P\infty$	a	v'	$+P$	o'	p
$(\infty P\infty)$	b	Q	$-P$	o	
$+P\infty$	x	v	∞P	l	

Für die hier gewählte Stellung erhält man aus den Kanten $\frac{v'}{o}$, $\frac{v}{v'}$ und $\frac{p}{Q}$:

$$a : b : c = 1 : 2{,}1093 : 1{,}6224$$

und die Neigung der Axe zur Klinodiagonale (*b*) $C = 87°\ 7',5$. Die Axe *a* geht von oben nach unten, *b* von vorn nach rückwärts und *c* von rechts nach links; *C* liegt hinten und oben.

Wie wenig die einzelnen Winkel von einander abweichen ersieht man aus der folgenden Zusammenstellung:

	Rath		Schabus
$a : P$	$= 117°\ 42'$	$v' : o$	$= 117°\ 42'$
$x : P$	$= 129\ \ 21$	$o : v$	$= 129\ \ 18$
$a_{,} : x$	$= 112\ \ 57$	$v : v_{,}$	$= 113\ \ 0$

	Rath		Schabus.	
$a:x$	$= 67°\ 3'$	$v:v'$	$= 67°\ 0'$	
$o':P$	$= 123\ 28$	$o:p$	$= 123\ 26$	
$o':x$	$= 150\ 25{,}5$	$p:v$	$= 150\ 26$	
$o':o'$	$= 120\ 51$	$p:p$	$= 120\ 52$	
$o':o'$ (über b)	$= 59\ 9$	$p:p$ (über Q)	$= 59\ 8$	
$o':b$	$= 119\ 34{,}5$	$p:Q$	$= 119\ 34$	

Wird noch aus den von mir erhaltenen Werthen die Kante des Prismas $p_{,}$ berechnet, so erhält man: Neigung von $p_{,}:p_{,} = 114°\ 1'$, während nach Rath die Kante $\frac{m}{m} = 113°\ 58'$ ist.

Obwohl der Unterschied zwischen den Kanten $\frac{a}{x}$ und $\frac{v}{v'}$ nur 3' beträgt, so glaube ich doch diesen Winkel, da er an einem ausgezeichnet spiegelnden Prisma mit der gröfsten Sorgfalt bestimmt wurde, als den richtigeren annehmen zu dürfen. Merkwürdig ist jedenfalls die Uebereinstimmung zwischen $\frac{v'}{o}$ und $\frac{a}{P}$, weil, wie schon bemerkt, an den von mir untersuchten Krystallen o nur unklar spiegelte. Die Flächen z habe ich an einem der vielen Krystalle beobachtet, ebenso sind die äufserst kleinen und undeutlichen Flächen (q), welche ich früher beobachtete, an diesen Krystallen nicht aufzufinden gewesen. Wahrscheinlich waren an den gefärbten Krystallen noch andere Pyramidenflächen; es war mir jedoch unmöglich, sie an den Paar Individuen, an denen ich sie wahrgenommen, zu bestimmen. Die Masse oder die Substanz dieser Krystalle befindet sich nämlich in einem eigenthümlichen, gespannten Zustande, so dafs die leiseste Berührung mit Wachs, ja schon die Handwärme, sie in Stücke zersprengt. Einen dieser Krystalle hatte ich, weil ich fürchtete, dafs er beim Aufkleben auf Wachs zerspringen könnte, um ihn genauer zu beobachten, auf die Hand gelegt, doch plötzlich lösten sich Stückchen an beiden Enden unter Knistern los, und eins wurde dabei über die Handfläche hinaus geschleudert. Das Zerspringen erfolgt immer parallel der Spaltungsfläche Q.

Die Erscheinungen rechtfertigen die Vermuthung, dafs die kleinsten Theilchen das Bestreben haben, eine andere Gleichgewichtslage anzunehmen. Erstreckt sich diese Veränderung blofs auf die gegenseitige Stellung der Molecüle der Parabansäure, ähnlich den aus geschmolzenem Schwefel entstandenen Krystallen, und ist diese dimorph, oder suchen sich die Atome der Elemente selbst neu zu gruppiren, d. h. ist der Vorgang ein chemischer?

3. Zweifach chromsaures Ammoniakoxyd. $H_4NO.2CrO_3$.

Die schönen morgenrothen Krystalle des zweifach chromsauren Ammoniaks sind schon von Brooke (*Annals of Philosophy New Series T.* 6 *p.* 287) gemessen worden, allein es ist bisher zweifelhaft geblieben, auf welches Salz sich die Messungen beziehen. (Vergl. Handbuch der krystallographischen Chemie von C. F. Rammelsberg S. 190).

Durch zwei Bestimmungen, welche Hr. A. Meier im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. J. Redtenbacher ausführte, wurde die Menge der Chromsäure = 78,8 Proc. und 81,2 Proc., also im Mittel gleich 80 Proc. gefunden, was mit der oben angegebenen Zusammensetzung, welche 79,7 Proc. Chromsäure erfordert, hinreichend übereinstimmt.

Die Formen dieser Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an. Die Combinationen bestehen aus den beiden, von mir als Grundgestalt gewählten Hemipyramiden p und $p_,$ (Fig. 11 u. 12 Taf. III), den beiden Hemidomen v und $v_,$ dem klinodiagonalen Doma w und dem basischen Pinakoide o. Ich habe diese Deutung der Flächen der Brooke's vorgezogen, weil dadurch die Neigung der Axe geringer wird.

Die Zeichen und Axenverhältnisse dieser Gestalten sind:

$+P$, $-P$, $a : b : c$ für $p_,$ und p,
$+P\infty$, $-P\infty$, $a : b : \infty c$ für $v_,$ und v,
$(P\infty)$, $a : \infty b : c$ für w,
oP, $a : \infty b : \infty c$ für o.

Die von Brooke mit c bezeichneten Flächen, welche an den Kanten $\frac{p_,}{p_,}$, aber nicht mit parallelen Kanten auftritt,

habe ich nicht beobachtet. Das Doma w findet sich nur selten, und sehr untergeordnet.

Der Habitus der Krystalle ist häufig tafelartig, durch Vorherrschen von o und v, zuweilen prismatisch in der Richtung der beiden Hemidomen. Die Flächen haben meistens vollkommnen Glasglanz und spiegeln daher die Gegenstände sehr rein. Spalten lassen sich die Krystalle nach zwei Richtungen. Die Theilungsflächen parallel dem Hemidoma v sind gewöhnlich in der Richtung der Kante $\frac{v}{p}$ gestreift, die parallel von $(\infty P \infty)$, welche Fläche an den Krystallen nicht auftritt, ist schwer zu erhalten, und stark durch muscheligen Bruch unterbrochen.

Die Winkel, welche bestimmt wurden, sind:

	gemessen	berechnet	Brooke
$o : v$	$= 122° 48',5$ *		$122° 31'$
$o : p$	$= 114 \quad 8,5$ *		$114 \quad 0$
$o : p'$	$= 110 \quad 1,5$ *		$110 \quad 10$
$v : p$	$= 139 \quad 2$	$139° \quad 0',5$	$139 \quad 4$
$p : p$	$= \quad 98 \quad 2$	$98 \quad 1$	$98 \quad 8$
$p' : p'$	$= \quad 98 \quad 55$	$95 \quad 3$	
$p : p_,$	$= 135 \quad 40$	$135 \quad 50$	$135 \quad 47$
$p : p'$	$= \quad 99 \quad 46$	$99 \quad 43$	
$p : w$	$= 138 \quad 48$	$138 \quad 52$	
$p' : w$	$= 140 \quad 42$	$140 \quad 51$	
$o : v'$	$= 117 \quad 44$	$117 \quad 40$	
$o : c$	$=$		$101 \quad 58$

Der Berechnung wurden die Kantenwerthe für: $\frac{o}{v}$, $\frac{o}{p}$ und $\frac{o}{p'}$ zu Grunde gelegt. Für die Grundform erhält man aus diesen Winkeln das Axenverhältnifs:

$$a : b : c = 1 : 0{,}5833 : 0{,}5643.$$

Die Neigung der Axe zur Klinodiagonale (b) ist $C = 86° \; 33',5$. Die Axe a geht von oben nach unten, c von rechts nach links und b von vorn nach rückwärts, der Winkel C liegt hinten und oben.

4. Mesaconsaurer Baryt. $Ba_2O_2 . C_{10}H_4O_6 + 8aq.$

Diese Verbindung bildet stark glänzende, farblose Krystalle, von schwach zusammenziehendem Geschmacke. Die Gestalten gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an, und bestehen aus einer Combination des rhombischen Prismas *M* (Fig. 13 Taf. III), den beiden klinodiagonalen Hemidomen *v* und *v'* und den Pinakoiden *P* und *o*; letzteres tritt jedoch nur selten und untergeordnet auf. Nur an einem Krystalle, und da nur an einer Kante, wurde eine Fläche einer positiven Hemipyramide (*p*, Fig. 14) beobachtet, die an der Kante $\frac{v'}{M_i}$ mit parallelen Combinationskanten erscheint. Betrachtet man *M* als das Prisma, dessen Axenverhältnifs: $\infty a : b : c$, und *v* und *v'* als Hemidomen, deren Axenverhältnifs: $a : b : \infty c$ ist, so ist das Axenverhältnifs dieser Pyramide: $a : \frac{1}{2}b : c$.

Die Gestalten sind also:

oP	$+P\infty$	$-P\infty$	$+2P2$	∞P	$\infty P\infty$
o	*v'*	*v*	*p*	*M*	*P* .

Der Habitus der Krystalle ist meistens prismatisch, durch Vorherrschen von *M*, oder die Krystalle sind tafelartig parallel der Fläche *P*; selten wird der Habitus pyramidal, nämlich dann, wenn die Flächen des Pinakoides *P* ebenfalls fast verschwinden, und die Domen und Prismenflächen sich gleichförmig ausbreiten. Die Flächen haben ausgezeichneten Glasglanz, sind aber häufig stark uneben, und machen die Messung der Winkel, weil meistens mehrere Spiegelbilder entstehen, unsicher, was besonders von den Flächen des Pinakoides und auch denen des rhombischen Prismas gilt.

Auch Zwillinge findet man nicht selten; die Zwillingsfläche ist das basische Pinakoid *o*, auf der die Zwillingsaxe senkrecht steht (Fig. 15). Die Spaltbarkeit parallel dem basischen Pinakoide ist ziemlich vollkommen, parallel dem als Krystallfläche nicht beobachteten klinodiagonalen Pinakoide hingegen sehr unvollkommen. Hr. Prof. Dr. Peters, der diese Krystalle ebenfalls untersuchte, beobachtete die Gestalten *v*, *v'*, *M* und *P* (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78 S. 132).

Die der Berechnung zu Grunde gelegten Kantenwinkel sind:

		Peters
$o : P$	$= 93° 54'$	
$M : M$	$= 111\ 30$	$111° 30'$
$P : v$	$= 144\ 24$	$144\ 26$

Die Kante $\frac{P}{v}$ wurde an einem Krystalle bestimmt, an dem die beiden Flächen zwar nur klein, aber vollkommen eben waren, so dafs sie ganz klare Spiegelbilder gaben. An andern Krystallen wurden abweichende Werthe, die zwischen 144° und 144° 50′ lagen, gefunden; $\frac{M}{M}$ wurde ebenfalls an einem rein spiegelnden Krystalle bestimmt. An andern Individuen war diese Kante häufig kleiner [111° 2′ ja selbst 110° 30′], jedoch weniger scharf ausgebildet; aber auch gröfsere Werthe [bis 112°] wurden gefunden. $\frac{o}{P}$ ist mit Hülfe der Spaltungsfläche o und einer gut spiegelnden Pinakoidfläche P bestimmt worden. Die Abweichungen waren nur gering.

Aus diesen Kanten erhält man für die Gröfsen der übrigen Winkel folgende Werthe:

	gemessen	berechnet	Peters
$v : v'$	$= 73° 58'$	$74° 1',5$	$73° 50'$
$v : v_1$	$= 106\ 2$	$105\ 58,5$	
$o : P_1$	$=$	$86\ 6$	
$o : v$	$= 129\ 30$	$129\ 30$	
$o : v'$	$= 124\ 33$	$124\ 31,5$	
$P : v_1$	$= 141\ 38$	$141\ 34,5$	$141\ 50$
$M : M_1$	$=$	$68\ 30$	
$M : P$	$= 145\ 40$	$145\ 45$	
$v_1 : p$	$= 149$ (nahe)		

Das Axenverhältnifs ist:

$$a : b : c = 1 : 0{,}7544 : 1{,}1054.$$

Die Neigung der Axe zur Klinodiagonale (b) $C = 86° 6'$. Die Axe a geht von oben nach unten, c von rechts nach

links und b von vorn nach rückwärts; der Winkel C liegt hinten oben. Die Krystalle verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Dr. J. Gottlieb.

IV. *Die mechanische Wärme-Theorie und das Spannungsgesetz der Gase;* von Dr. Th. Reye.

(Von Hrn. Verfasser gemachter Auszug aus der gleichnamigen Inaugural-Dissertation, Göttingen 1861.)

Der Verfasser hat aus den Versuchen Regnault's [1]) statt der Mariotte- und Gay-Lussac'schen Formel

$$p \,.\, v = R\,(a + t)$$

folgende genauere Gleichung für das Spannungsgesetz der Gase abgeleitet:

$$\text{I.} \quad \frac{p}{1+\pi p} \,.\, (v + R\,.\,S) = R\,(a+t).$$

Hierin ist t die Temperatur des Gases (nach Celsius), p die Spannung in Kilogrammen per Quadratmeter, und v das Volumen der Gewichtseinheit (1 kg) in Cubikmetern. π, R, S, a sind constante Gröfsen; und zwar wurde a für alle Körper, resp. Gase, bestimmt zu 273°,84. Ferner ist:

für	π	S	R
atmosphärische Luft	$\frac{0{,}213128}{10^6}$	$\frac{0{,}572357}{10^4}$	29,1972
kohlensaures Gas	$\frac{0{,}811091}{10^6}$	$\frac{0{,}429900}{1000}$	19,2382
Wasserstoff-Gas	$\frac{0{,}295681}{10^6}$	$\frac{0{,}689747}{10^4}$	421,044

Die Gleichung I. genügt dem Erfahrungs-Satze, dafs eine Gasmenge desto genauer dem Mariotte'schen Ge-

1) *Mém. de l'Acad. Roy. des Sc., T.* 21, 1847.

setze folgt, je gröſser ihr Volumen ist. Denn wenn v sehr groſs, also p sehr klein ist, so kann $R.S$ gegen v, und πp gegen 1 vernachlässigt werden. Rücksichtlich der groſsen Uebereinstimmung von I mit den zahlreichen Regnault'schen Versuchen verweisen wir auf die Dissertation. Die Versuche erstreckten sich bis auf Spannungen von 28 Atmosphären, dagegen nur auf Temperaturen von 0° bis 100°.

Die *Form* der Gl. I wurde durch eine interessante, aus den Grundsätzen der mechanischen Wärme-Theorie abgeleitete *Differential-Gleichung für das Spannungsgesetz sämmtlicher Körper* wesentlich bedingt, durch die Gleichung nämlich:

$$\text{II.} \qquad \frac{dp}{z+p} = \frac{dt}{a+t} - \frac{A}{a+t} \cdot \frac{z+p}{c_p - c_v} \cdot dv.$$

Hierin bezeichnet $A = \frac{1}{424}$ das Wärme-Aequivalent für die Einheit der Arbeit (1^{mkg}); $c_p - c_v$ ist die Differenz der specifischen Wärmen des Körpers unter constantem Druck (c_p) und constantem Volumen (c_v). Endlich ist z dadurch definirt, daſs $z.dv$ die *innere Arbeit* bezeichnet, welche der Körper per Gewichtseinheit verrichtet, während einer Ausdehnung um dv bei constanter Temperatur. Also ist $\int_v^\infty z.dv$ das Potential dieses Systemes von Gas-Molecülen auf sich selbst. *Aus einem genauen Ausdruck für z lieſse sich somit das Gesetz der Molecular-Kräfte berechnen, mit welchem die kleinsten Theile des Gases auf einander wirken.*

Die Formel II enthält den bemerkenswerthen Satz, daſs *das Spannungsgesetz jedes Körpers nur abhängt von den beiden Functionen z und $(c_p - c_v)$.* Beide sind der Beobachtung recht wohl zugänglich, besonders bei dampfförmigen Körpern.

Im Folgenden wollen wir die wichtigeren Ergebnisse der Gleichungen I und II nennen, welche in der Dissertation ausführlich entwickelt sind.

Aus Gl. I ergiebt sich für gewöhnliche Temperaturen eine beträchtliche Abweichung der Gase vom Mariotte'-

schen Gesetz. Dieselbe nimmt zu mit der Dichtigkeit des Gases und mit dem Grade der Compression, was schon aus Regnault's Versuchen bekannt ist. Nur bei *einer* gewissen Temperatur wird jenes Gesetz strenge befolgt; nämlich von der atmosphärischen Luft bei etwa 79°, vom kohlensauren Gase bei 156°, vom Wasserstoffgas bei —41°. Für Temperaturen, welche auf entgegengesetzten Seiten dieses ausgezeichneten Punktes liegen, sind die Abweichungen entgegengesetzter Art. Regnault's Versuche (a. a. O. p. 148 und 149) bestätigen, dafs das kohlensaure Gas bei 100° weit besser dem Mariotte'schen Gesetz gehorcht, als bei 0°.

Ferner zeigt I, dafs der Ausdehnungs-Coëfficient eines Gases zwischen 0° und 100° ein anderer ist bei constantem Druck, als bei constantem Volumen.

In beiden Fällen nimmt er bedeutend zu mit der Dichtigkeit des Gases, ganz wie Regnault's Versuche aussagen.

Wegen der geringen Spannungs- und Temperatur-Unterschiede der Luft erfordern bei barometrischen Höhenmessungen die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz *keine* Berücksichtigung. Der aus ihnen entspringende Fehler beträgt z. B. bei der Saussure'schen Montblanc-Messung nur — 1,7 Meter. Von desto gröfserem Einflufs möchten diese Abweichungen seyn bei dem Luft-Thermometer, bei pneumatischen Maschinen und bei der Fortpflanzung des Schalles.

Logarithmiren und differentiiren wir Gl. I, so entsteht:

$$1)\quad \frac{dp}{\pi p^2+p} = \frac{dt}{a+t} - \frac{dv}{v+R.S}.$$

Der Vergleich mit II ergiebt:

$$2)\quad z = \pi p^2$$

und

$$\frac{A}{a+t}\cdot\frac{z+p}{c_p-c_v} = \frac{1}{v+R.S},$$

oder vermöge Gl. I:

$$3)\quad c_p - c_v = A.R.(1+\pi p)^2.$$

Die Gleichung 2) läfst sich auch ableiten aus den einzigen, bisher über $\varkappa$ angestellten Versuchen, denen von Joule und Thomson (*London. Phil. Trans., Vol.* 144, *p.* 341). Nach ihr hat die unter constanter Temperatur (t) verrichtete innere Arbeit für eine Ausdehnung von v bis v_1 den Werth:

$$\int_v^{v_1} \varkappa . dv = \pi . R(a+t).(p-p_1).$$

Für $v_1 = \infty$ ist die zugehörige Spannung $p_1 = 0$.

Das Potential der Gewichtseinheit eines Gases auf sich selbst hat sonach die Gröfse:

$$\int_v^{\infty} \varkappa . dv = \pi R(a+t)p.$$

Wir begnügen uns hieraus den Schlufs zu ziehen, dafs die Molecularkräfte der Gase *anziehend* wirken. Schon Clausius (Pogg. Ann. Bd. 105 S. 256) folgerte dieses direct aus Joule und Thomson's Versuchen.

Nehmen wir den mehr als 100 Versuchen Regnault's gemäfs (Pogg. Ann. Bd. 89 S. 346) die specifische Wärme bei constantem Druck (c_p) als unveränderlich an, so zeigt Gleichung 3), dafs die specifische Wärme bei constanten Volumen (c_v) sich langsam mit der Spannung p ändert. Für atmosphärische Luft ist $c_p = 0{,}2377$; wir erhalten daher die Tabelle [1]):

p^{kg}	$c_p - c_v$	c_v	$k = \frac{c_p}{c_v}$
0	0,0689	0,1688	1,408
30336	0,0698	0,1679	1,412
60672	0,0706	0,1671	1,423
303360	0,0780	0,1597	1,505

Wenn Gay-Lussac und Welter zwischen $\frac{1}{2}$ und 2 Atmosphären das Verhältnifs $k = \frac{c_p}{c_v}$ nach akustischen Versu-

1) Diese und die folgende Tabelle sind in der Dissertation falsch berechnet.

chen für constant hielten, so erklärt sich dieses aus der geringen Verschiedenheit der Werthe in der letzten Spalte. Denn erst für $p = 10$ Atmosphären nimmt k einen erheblich gröfseren Werthen an, als 1,412. Für die anderen Gase erhalten wir bei einer Spannung von $p = 30336^{kg} = 1$ Atmosphäre die Tabelle:

Name des Gases	c_p (Regnault)	c_v berechnet	$k = \frac{c_p}{c_v}$ (Dulong)	$k = \frac{c_p}{c_v}$ berechnet
Kohlensaures Gas	0,2164	0,1688	1,338	1,282
Wasserstoff-Gas	3,4046	2,3937	1,407	1,422

Die Dulong'schen Angaben finden sich Pogg. Ann. Bd. 16, S. 471. Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werthen von $k = \frac{c_p}{c_v}$ wird gewifs Jeden befriedigen, der sich erinnert, wie sehr die für atmosphärische Luft beobachteten Werthe (1,348 bis 1,421) von einander abweichen, wie unsicher also bis jetzt die experimentelle Bestimmung des k ist.

Sey k_0 der Gränzwerth $\frac{c_p}{c_p - AR}$, welchen das Verhältnifs $\frac{c_p}{c_v}$ oder $\frac{c_p}{c_p - AR(1+\pi p)^2}$ für $p = 0$ annimmt. Die Spannungsgleichung eines Gasquantums, das sich *ohne äufserliche Zuführung oder Entziehung von Wärme* ausdehnt, ist sodann:

$$4) \quad \left(\frac{a+t}{a+t_1}\right)^{\frac{k_0}{k_0-1}} = \frac{p}{p_1} \cdot e^{\pi(p-p_1)},$$

wenn t_1 und p_1 zusammengehörige Werthe sind von t und p. Diese Gleichung unterscheidet sich nur durch den Factor $e^{\pi(p-p_1)}$ von der bekannten, welche Poisson unter der Voraussetzung aufgestellt hat, dafs $k = \frac{c_p}{c_v}$ constant sey. Sie und alle mittelst I aus ihr abgeleiteten Gleichungen sind für die Schalllehre wichtig. Denn sie zeigen, in

welcher Weise Temperatur und Elasticität eines Gases sich ändern bei plötzlichen Verdichtungen und Verdünnungen. Wenn statt Poisson's Formel unsere genauere Gleichung den Berechnungen der Schallgeschwindigkeit zu Grunde gelegt würde, so dürften sich die nicht unbedeutenden Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen erheblich verkleinern.

Durch die nach ihren Resultaten hier mitgetheilten Untersuchungen erhält die mechanische Wärme-Theorie von Neuem eine schöne Bestätigung. Denn nirgends widerstreitet, wie wir sahen, die Theorie der Erfahrung, sondern vielfach steht sie mit ihr in überraschendem Einklang. Wir dürfen hoffen, dafs die allgemeine Differentialgleichung II noch auf viele Körper, zunächst etwa auf die Dämpfe, Anwendung finde, und dafs wir mit ihrer Hülfe auch dem Molecular-gesetz der Körper bald auf die Spur kommen.

Hannover den 1. Mai 1862.

V. *Ueber die Abweichungen der wirklichen Gase vom Mariotte'schen Gesetze;* *von Dr. H. W. Schroeder van der Kolk aus Maestricht.*

Die Formel des ideellen Gases ist bekanntlich:

$$pv = k(1 + \alpha\tau) = kt,$$

wo $\frac{1}{\alpha} + \tau = t$ und $k\alpha = k$ gleich einer von Druck und Temperatur abhängigen Constante ist. Diese Formel zeigt dann, dafs das Mariotte'sche Gesetz für alle Temperaturen völlige Gültigkeit hat. Zur Vereinfachung der folgenden Betrachtungen können wir nun die Menge des Gases immer gleich einem Kilogramm stellen; v ist dann das Volum in Cubikmetern, p der Druck in Kilogrammen per Quadratmeter

und t die absolute Temperatur. Diese kann man sich mittelst dieser ideellen Gase selbst gemessen denken. Man denke sich eine gewisse Menge dieses Gases innerhalb eines Gefäfses, welche sich bei constantem Drucke und steigender Temperatur ausdehnt. Die Temperatur läfst sich dann mittelst der Volumzunahme messen. Man stelle es zuerst in schmelzendes Eis, dann in kochendes Wasser, bestimme die beiden Volumina und theile die Volumenzunahme in 100 gleiche Theile. Jedes dieser Theile wird einen Grad unseres Thermometers angeben.

Dieselbe Formel kann auch den Zustand der wirklichen Gase, d. i. den Zusammenhang zwischen p, v und t angeben, wenn wir uns k als eine veränderliche Gröfse denken.

Wenn nun überdiefs ein ideelles Gas wirklich in der Natur vorkäme, liefse sich die oben beschriebene Temperaturscale leicht bestimmen. Da ein solches Gas aber nicht besteht, läfst sich diese Frage keineswegs direct entscheiden, und wir müssen sodann die Scale aus den wirklichen Gasen zu bestimmen suchen. Wenn aber bei einem wirklichen Gase während einer Ausdehnung bei constantem Drucke k als unabhängig von Temperatur und Druck betrachtet werden kann, können wir dieses Gas bei dieser Veränderung als ein ideelles betrachten, sey es denn auch, dafs es bei anderen Veränderungen andere Eigenschaften zeige. Dafs dieser Fall bei einem der wirklichen Gase eintritt, hoffen wir später zu zeigen.

Aendert sich bei einem ideellen Gase v bei constantem t, so ändert sich auch p, aber das Product pv wird bei gleichbleibender Temperatur unverändert bleiben und ebenso $k = \frac{pv}{t}$. Bei den wirklichen Gasen ist diefs nicht mehr der Fall. Bei gleichbleibender Temperatur ändert sich k mit dem Drucke, wie Regnault bekanntlich bei seinen Untersuchungen über diese Gase gefunden hat. Er prüfte das Mariotte'sche Gesetz bei Luft, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure und fand bei keinem k constant. Regnault bestimmte bekanntlich die Druckzunahme, wenn ein be-

stimmtes Volumen Gas auf die Hälfte, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ des Anfangsvolumens reducirt wurde. Aus diesen Bestimmungen läfst sich keine directe Interpolationsformel ableiten, da die verschiedenen Bestimmungen sich nicht auf denselben Anfangswerth beziehen, weshalb Regnault die Werthe von k erst bestimmte für den Fall, dafs ein Gas unter dem Anfangsdruck eines Meters Quecksilber bei constanter Temperatur auf das Volumen $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{16}$ zurückgebracht wurde. Auf diese Art fand er z. B. für Luft.

Verhältnifs der Vol.	k. Beobacht.	Berech.	Druck k.
1	1,000000	1,000000	1,000000
2	0,998782	0,998914	1,997828
4	0,996490	0,996858	3,987432
8	0,993212	0,993212	7,945696
16	0,987780	0,987780	15,804480

Mittlere Temperatur $= 4°$ C.

Als Einheit von k ist hier genommen der Werth bei 4° C. und 1 Meter Druck. Regnault findet dann aus den beiden letzten Bestimmungen die Formel:

$$k = [1 - A(m-1) + B(m-1)^2],$$

wo $\lg A = 7{,}0435120 - 10$

$\lg B = 5{,}2873751 - 10$

und $m = \frac{1}{v}$ ist.

Für den hier betrachteten Fall habe ich diese Formel einigermafsen modificirt. Erstens ist k nicht berechnet als Function von m, sondern von der Druckhöhe h, da k zwar direct vom Drucke, aber nur indirect vom Volumen abhängt, und nur bei einem ideellen Gase $m = h$ ist. Zweitens ist die Formel nicht aus den zwei letzten, sondern aus den zwei ersten Bestimmungen berechnet, da in der Folge höchstens Druckhöhen von 5 Meter und nie von 16 Meter vorkommen, und dagegen häufig unter einem Meter bleiben. Auf die Schwierigkeit, aus allen vier Bestimmungen eine

Interpolationsformel abzuleiten, hat auch schon Jochmann hingewiesen [1]).

Man findet dann für die Luft folgende Formel:

$$k_h = [1 - A(h-1) + B(h-1)^2]K$$

$$\lg A = 7{,}0946756 - 10$$

$$\lg B = 5{,}3614283 - 10$$

Temperatur $= 4^\circ$ C.

Diese Temperatur ist die mittlere Temperatur bei den Regnault'schen Untersuchungen der Luft. h ist die Druckhöhe in Meter.

K ist der absolute Werth von k, der folgendermafsen bestimmt wird. Für $h = 1$ ist $k_h = k$ bei 4° C. Ist nun das Volum eines Kilogrammes in Cubikmetern bei $h = 1$ und $t = 4^\circ$ C. bekannt, so läfst sich aus der Formel $p v = kt$, K in Cubikmetern bestimmen, und mittelst obenstehender Formel für jeden andern Druck zwischen 1 und 5 Metern bei 4° C.

Da überdiefs p den Druck in Kilogrammen per Quadratmeter, und h den Druck einer Quecksilbersäule in Metern angiebt, so sind p und h nur um einen constanten Factor von einander verschieden. Man hat nämlich

$$p = 13595\, h.$$

Wir können hier noch bemerken, dafs man in der Formel $pv = kt$ für $p = 1$ d. i. ein Kilogramm Druck per Quadratmeter und $t = 1$ d. i. ein Grad des absoluten Thermometers, findet $v = K$. K ist also das Volumen eines Kilogramm dieser Gase bei obigen Druck und Temperatur unter der Annahme K sey constant. Die Form k_h zeigt den für den Druck h gültigen Werth von k. Oft ist hier aber statt k_{h_1} und k_{h_0} schlechthin k_1 und k_0 gesetzt, falls keine Zweideutigkeit entstehen kann. Wo k überdiefs sich mit der Temperatur verändert, ist die Temperatur durch den Buchstaben t oben an k angedeutet, und zwar der Kürze wegen gewöhnlich in Celsius' Graden. k'_h ist demzufolge der Werth von k für den Druck h und die Temperatur t.

1) Schlömilch Zeitschr. f. Math. V., S. 101.

Auf gleiche Weise wurden die Formeln für Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure berechnet.

Wasserstoff.

Hier findet man in obiger Weise:

$$k_h = [1 + A(h-1) + B(h-1)^2]K$$

$$\lg A = 6{,}590720^{-10} \qquad A = 0{,}00038969$$

$$\lg B = 5{,}600227^{-10} \qquad B = 0{,}000039831$$

Temperatur $= 4°$ C.

Vol. von 1 Kilogrm. bei 0° und 0,760 Meter Druck $= 11{,}16346$ Cubikmeter (zu Paris).

$K = 422{,}337$ Cubikmeter.

Wir setzen zuerst, k verändere sich nur mit dem Druck und vergleichen diefs mit den Regnault'schen Resultaten. Bei gleichem Druck hat man dann bei verschiedenen Temperaturen die Formel

$$p v_1 = k_h t_1 \text{ und } p v_0 = k_h t_0,$$

woraus durch Division folgt:

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{t_1}{t_0},$$

welche Formel die Ausdehnung bei constantem Drucke angiebt.

Der Coëfficient bei constantem Volumen folgt aus den Formeln

$$p_1 v = k_1 t_1 \text{ und } p_0 v = k_0 t_0$$

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{k_1 t_1}{k_0 t_0}.$$

Bei einem solchen Gase sind also beide Ausdehnungscoëfficienten einander nicht mehr gleich, was offenbar bei einem ideellen Gase der Fall ist. Der Coëfficient bei constantem Druck ist aber vom Druck unabhängig und giebt zugleich das Verhältnifs der absoluten Temperaturen.

Regnault fand für den Ausdehnungscoëfficienten bei constantem Druck

$h = 0{,}760 \qquad \alpha = 0{,}36613$

$h = 2{,}545 \qquad \alpha = 0{,}36616$

also gleiche Werthe.

Bei constantem Volumen erhielt er einen andern Werth, nämlich 0,3667.

Wasserstoff ist demzufolge ein Gas, wo k jedenfalls zwischen den Beobachtungsgränzen als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden kann.

Hieraus folgt zwar nicht, dafs k von der Temperatur unabhängig seyn müsse. In diesem Falle mufs man aber annehmen, dafs $\frac{k_h^{100}}{k_h^{0}}$ constant sey für jeden Druck, was aber schliefslich auf das nämliche hinauskommt. Man kann dann statt t_1 und t_0 die Producte $k_h^1 t_1$ und $k_h^0 t_0$ als Maafs der absoluten Temperaturen betrachten. Hier werden wir uns aber an die erste Annahme halten.

Wenn in diesem Fall Wasserstoff sich bei Erwärmung unter constantem Drucke ausdehnt, bleibt k absolut constant, da k hier nur eine Function von p ist, und p hier constant ist. Wasserstoff verhält sich also bei dieser Ausdehnung genau wie ein ideelles Gas, und Thermometer mit Wasserstoff und mit einem ideellen Gase gefüllt, würden hier vollkommen gleiche Volumzunahmen zeigen. Man findet also für ein ideelles Gas

$$\alpha = 0{,}3661,$$

woraus folgt für den absoluten Nullpunkt

$$-273°{,}15.$$

Jeder dieser Grade ist der hundertste Theil des Temperaturunterschiedes zwischen schmelzendem Eise und kochendem Wasser.

Das Wasserstoff bestätigt also die Annahme eines ideellen Gases, und mittelst eines Wasserstoff-Thermometers wäre also die absolute Temperatur direct zu bestimmen.

Den Ausdehnungscoëfficienten bei constantem Volumen können wir jetzt *a priori* berechnen.

Für diesen Fall fand Regnault

$h_1 = 0{,}75752 \qquad h_0 = 0{,}56104 \qquad \alpha = 0{,}3667.$

Die oben angeführte Formel wird dann

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{k\,\tau_1}{k_0\,\tau_0} = \frac{k_1\,373{,}15}{k_0\,273{,}15} = 1+\alpha;$$

k_1 und k_0 sind nach der oben angegebenen Formel zu berechnen, und man findet dann

$$\alpha = 0{,}3663.$$

Dieser Coëfficient ist ebenfalls gröfser als der andere, aber 0,0004 geringer als der von Regnault direct gefundene. Wir müssen hier aber bemerken, dafs der Unterschied jedenfalls sehr gering ist, dafs bei dem Versuch eine kleine Abnahme des Volumens stattfand, was bei der Berechnung nicht in Rechnung gezogen wurde, und dafs die verschiedenen Regnault'schen Resultate bei constantem Druck um 0,0006 und bei constantem Volumen um 0,0003 unter einander differiren. Noch sagt Regnault [1]) selbst mit Rücksicht auf die Magnus'sche Versuche, dafs der gefundene Werth wahrscheinlich etwas zu grofs sey. Uebrigens werden wir auf diese Abweichung bei den andern Gasen zurückkommen.

Atmosphärische Luft.

Die reducirte Regnault'sche Formel ist für diesen Fall

$$k_h = [1 - A\,(h-1) + B\,(h-1)^2]\,K$$

$\lg A = 7{,}0946756^{-10}$ $\qquad A = 0{,}00124351$

$\lg B = 5{,}3614283^{-10}$ $\qquad B = 0{,}0000229842$

Temperatur 4° C.

Vol. von 1 Kilogrm. bei 0° C. und 0,760 Meter Druck $= 0{,}773283$ Cubikmeter.

$K = 29{,}2440$ Cubikmeter.

Da diese Formel hergeleitet ist aus Beobachtungen bei einem Drucke von einem Meter oder mehr, so ist es von Interesse, ihre Gültigkeit für geringere Drucke zu prüfen.

Einige von Regnault's mitgetheilte Bestimmungen in seiner Abhandlung über die Dichtigkeit der Gase erlauben diese Prüfung. Er bestimmte (*Mém. de l'Acad. p.* 139) bei

1) *Mém. de l'Acad. T. XXI, p* 78.

0° C. das Gewicht der bei verschiedenen Drucken in einem Ballon enthaltenen Luft. Diese Drucke seyen a und b, so hat man die Formel

$$a v_0 = k_a \tau \text{ und } b v_1 = k_b \tau,$$

woraus folgt

$$v_1 = \frac{k_b a}{k_a b} v_0.$$

Da die Volumina zu den Gewichten in umgekehrtem Verhältnisse stehen, so lassen die letzten sich mittelst dieser Formel berechnen. k_a und k_b sind bestimmt nach der ersten Formel. Man findet dann die folgenden Resultate:

Druck in Metern	Gewicht in Grammen	Berechn.	Diff.
$a = 0{,}760$	12,7764		
$b = 0{,}30310$	5,0895	5,0927	− 0,0032
$a = 0{,}760$	12,7795		
$b = 0{,}31235$	5,2510	5,2492	+ 0,0018
$a = 0{,}760$	12,7790		
$b = 0{,}35822$	6,0225	6,0201	+ 0,0024
		Allg. Summe	+ 0,0010
		Mittel	0,0003.

Da diese Differenzen in verschiedenem Sinne stattfinden, so kann man sie nur den Beobachtungsfehlern zuschreiben, und da sie einander im Mittel nahezu aufheben, so können wir die Formel auch für mehrere Drucke als gültig ansehen. Hierbei ist noch zu bemerken, dafs die Formel eigentlich nur für 4° C. gültig ist, und ein Theil der Abweichungen vielleicht noch ihrer Anwendung in diesem Falle bei 0° zuzuschreiben ist. Wir können demgemäfs die Formel als gültig betrachten zwischen 0 und 5 Meter Druck.

Für die Ausdehnungscoëfficienten zwischen 0 und 100° C. findet man bei Regnault folgende Bestimmungen:

Bei constantem Drucke.

	p		$1+\alpha$ Beobachtet	Berechnet	Diff.
1	0,760		1,36706	1,36665	+ 41
2	2,525		1,36944	1,36945	— 1
3	2,620		1,36964	1,35955	+ 9

Bei constantem Volume.

	bei 0°	bei 100° C.			
4	0,10972	0,14931	1,36482	1,36548	— 56
5	0,17436	0,23717	1,36513	1,36558	— 45
6	0,26606	0,39507	1,36542	1,36576	— 34
7	0,37467	0,51035	1,36587	1,36607	— 20
8	0,37523	0,51097	1,36572	1,36607	— 35
9	0,76000	1,03800	1,36650	1,36650	0
10	1,67840	2,28609	1,36760	1,36798	— 38
11	1,69253	2,30623	1,36800	1,36800	0
12	2,14418	2,92404	1,36894	1,36872	+ 22
13	3,65556	4,99209	1,37091	1,37091	0

Der Druck bei 100° in 9 wird von Regnault nicht mitgetheilt; er ist aus dem beiläufig bekannten Werthen berechnet.

Da der Ausdehnungscoëfficient bei constantem Drucke nicht wie bei Wasserstoff constant ist, sondern stark zunimmt, so ist k hier eine Function von beiden Veränderlichen h und t.

Bei constantem Drucke hat man die Formel

$$p v^1 = k_h^{100}\ 373{,}15$$
$$p v^0 = k_h^{4}\ \ 277{,}15.$$

Hier sind die Temperaturen 100° und 4° C. gemessen, und der Ausdehnungscoëfficient ist immer auf diese Temperaturen reducirt, da die Regnault'sche Formel für das Mariotte'sche Gesetz aus Bestimmungen bei 4° abgeleitet ist.

Sey α dieser Coëfficient, und also $1+\alpha$ das Verhältnifs der Volumina bei 0° und 100°, so ist bei 4° das Vo-

lumen $1+\frac{4}{100}\alpha$, und das Verhältnifs der Volumina bei 4° und 100° demzufolge

$$1+\gamma=\frac{1+\alpha'}{1+\frac{4}{100}\alpha}$$

Umgekehrt ist mittelst dieser Formel α aus γ abzuleiten. Durch Division obenstehender Formel für constanten Druck findet man dann

$$\frac{v'}{v_0}=\frac{k_h^{100}}{k_h^4}\,\frac{373{,}15}{277{,}15}=1+\gamma$$

$$\lg\frac{373{,}15}{277{,}15}=0{,}1291685.$$

Für die Bestimmungen bei constantem Volumen findet man

$$p_1\,\rho=k_1^{100}\quad 373{,}15$$
$$p_0\,\rho=k_0^{4}\quad 277{,}15$$

und durch Division

$$\frac{p_1}{p_0}=\frac{k_1^{100}}{k_0^4}\,\frac{373{,}15}{277{,}15}=1+\gamma.$$

In dieser Formel ist $1+\gamma$ direct bestimmt, k_h^4 ist bekannt aus der Formel für k_h, und k_h^{100} läfst sich also berechnen. Hiefür haben wir die Beobachtungen 9 und 13 angewandt, die letzte, da hier der höchste Druck stattfand, und die erste, weil diese Bestimmung bei weitem die genaueste von allen ist. Man findet dann

$$h=1{,}038\qquad k^{100}=1{,}00062\,K$$
$$h=4{,}992\qquad k^{100}=1{,}00018\,K.$$

Unter der Annahme, k sey bei 100° eine lineäre Function von h, findet man folgende Interpolationsformel:

$$k_h^{100}=[1{,}00062-0{,}000111\,(h-1)]\,K.$$

Die atmosphärische Luft folgt also bei 100° keineswegs dem Mariotte'schen Gesetze, obwohl die Abweichungen viel geringer sind als bei 0°.

Mittelst dieser Formel lassen sich nun die übrigen Coëfficienten leicht berechnen. Zum Beispiel diene 11.

$k_1^{100} = 1{,}00048\,K$ $\quad \lg = 0{,}000208$

$k_0^{\,4} = 0{,}99915\,K$ $\quad \lg = 9{,}999631$

$0{,}000577$

$$\lg \frac{373{,}15}{277{,}15} = \frac{0{,}129168}{0{,}129745} = \lg 1+\gamma$$

$$1+\gamma = 1{,}34817$$

woraus folgt $\quad 1+\alpha = 1{,}36800.$

Die directe Bestimmung lieferte einen vollkommen gleichen Werth. Auf diese Art sind die Werthe der vierten Spalte bestimmt. In der letzten befinden sich die übrigbleibenden Differenzen.

Die Coëfficienten sind wie bei Regnault in fünf Decimalen berechnet, wiewohl die letzte eigentlich gar keinen Werth hat. Die gefundenen Differenzen sind als sehr gering zu betrachten, da sie nur einmal fünf Einheiten der vierten Decimale übersteigen, was auf einen Fehler von $\frac{1}{2500}$ des ganzen Werthes zurückkommt. Ueberdiefs liegt der Fehler immer zwischen den Beobachtungsfehlern.

Bei den Bestimmungen unter geringem Druck sind die Differenzen immer positiv, was auf einen zu grofsen berechneten Werth deutet. Durch eine unerhebliche Modification der Formel wäre diefs vielleicht zu ändern, aber wir können hier bemerken, dafs diese Coëfficienten Mittel aus ziemlich aus einander laufenden Werthen sind. So ist der erste ein Mittel aus zehn Bestimmungen, deren gröfster Werth 0,36639 und deren kleinster 0,36376 ist; der zweite aus drei Bestimmungen, mit den Werthen 0,36469 und 0,36583. Ueberdiefs bleibt es möglich, dafs die Formel noch einigermaafsen abweicht bei niederem Druck und ebenso kann hier ein constanter Fehler bei den Beobachtungen auftreten.

Eine zweite, etwas bedeutende Abweichung liefert die erste Bestimmung mit der Differenz 4,1. Wir finden hier eine gleiche Abweichung als beim Wasserstoff und da man auch bei der Kohlensäure die nämliche wiederfindet, so scheint dieser Coëfficient wirklich etwas zu grofs zu seyn. Diefs ist um so wahrscheinlicher, wenn man diese Bestimmung

mit einer andern von Regnault mitgetheilten vergleicht. Er fand nämlich (*Mém. de l'Acad. p.* 140) bei der Bestimmung der Dichte der Gase auf ganz andere Weise:

0,3667
0,3663.

Im Mittel 0,3665, welcher Werth nur eine Einheit der vierten Decimale von dem berechneten abweicht.

Bemerkt man noch, dafs Regnault von der hier angewandten Methode (*p.* 59) selbst sagt: »*On ne voit pas comment il serait possible de réaliser pratiquement ces conditions; mais on peut en approcher* usw.,« dann wird man aus dieser Abweichung der vorliegenden Theorie wohl keinen Vorwurf machen.

Hingegen glaube ich, dafs diese Berechnungen die Theorie vollkommen bestätigen. Regnault bemerkt (*p.* 71), dafs ein Ablesungsfehler von $\frac{1}{10}$ Millimeters einen Fehler von $\frac{1}{1000}$ im Resultate hervorrufe, und die hier vorkommenden Abweichungen sind höchstens $\frac{1}{2500}$ des ganzen Werthes. Ueberdiefs sind bei 10 und 11 zweifelsohne Beobachtungsfehler im Spiel.

Die Werthe 2 und 3 sind zwar nach derselben Methode bestimmt als 1; bei diesem höheren Druck kann aber ein gleicher Ablesungsfehler einen geringeren Einflufs als bei niederem ausüben.

Da in der Praxis der Coëfficient bei constantem Druck schwieriger zu bestimmen ist als bei constantem Volumen, so ist es vielleicht besser nur den letzteren zu bestimmen und hieraus theoretisch den ersten abzuleiten.

Kohlensäure.

Die reducirte Regnault'sche Formel ist für Kohlensäure:

$$k_h = [1 - A(h-1) B(h-1)^2] K$$

$$\lg A = 7{,}932844 - 10 \qquad A = 0{,}008567$$

$$\lg B = 6{,}045086 - 10 \qquad B = 0{,}000111$$

Temperatur $= 3°$ C.

Vol. von 1 Kilogrm. bei 0° und 0,760 Meter Druck = 0,505711 Cubikmeter.

K = 19,0927 Cubikmeter.

Da diese Formel wieder aus Bestimmungen bei hohem Druck hergeleitet ist, so mufs ihre Gültigkeit bei niederem Druck geprüft werden.

Regnault hat (*p.* 148) mit Kohlensäure denselben Versuch als mit Luft angestellt; er bestimmte das Gewicht eines Ballons mit Kohlensäure bei verschiedenem Druck.

Seyen diese wieder a und b, so findet man:

	Gew. in Grm.	Berechn.	Diff.	Nach Mariotte.	Diff.
a = 0,760	19,5396				
b = 0,37413	9,5845	9,5876	0,0030	9,6628	0,0783
b' = 0,22417	5,7345	5,7375	0,0030	5,7634	0,0289

Die Werthe in der vorletzten Spalte sind berechnet mittelst der Annahme, das Gas befolge bei 0° und geringem Druck das Mariotte'sche Gesetz. Man sieht, dafs dieſs bei Weitem nicht der Fall ist, wie auch Regnault bemerkte. Dagegen stimmen die nach oben stehender Formel berechneten Werthe sehr gut überein; da die Differenz im Mittel $\frac{1}{3000}$ sind. Die beiden Abweichungen sind zwar von gleichem Sinne; man kann hier aber wieder bemerken, dafs die Formel eigentlich für 3° und nicht für 0° berechnet ist.

Wir können diese Formel also als gültig betrachten zwischen 0,2 und 5 Meter. Regnault hat folgende Ausdehnungscoëfficienten bestimmt.

Bei constantem Druck.

	h	$1+\alpha$
1	0,769	1,37099
2	2,520	1,38455

Bei constantem Volumen.

	bei 0°	bei 100°	
3	0,75847	1,03454	1,36856
4	0,90109	1,23037	1,36943
5	1,74273	2,38772	1,37523
6	3,58907	4,75903	1,38598

Das Steigen des Coëfficienten bei constantem Druck zeigt, dafs k auch eine Function von t ist.

Ich suchte hier, ebenso wie bei atmosphärischer Luft, eine Formel für k^{100} bei verschiedenen Drucken zu finden; es war mir nicht möglich diese Function mittelst einer linearen Formel von p darzustellen, weshalb eine Function mit zwei Constanten, ähnlich der bei 3° C., berechnet wurde.

Hiezu wurde erst aus 3,5 und 6 der Werth k^{100} bestimmt mittelst der Formel:

$$\frac{k_1^{100}\,373{,}15}{k_0^{3}\;\;276{,}15} = 1 + \gamma,$$

wo k_0^3 für den Druck bei 3° aus der obenstehenden Formel berechnet wurde, und $1+\gamma$ den Ausdehnungscoëfficienten zwischen 3° und 100° angiebt, in gleicher Weise wie bei atmosphärischer Luft.

Hierdurch war k^{100} für $h = 1{,}03454$ bekannt, woraus sich mittelst der nahezu bekannten Formel der Werth von k^{100} für 1 Meter Druck bestimmen liefs. Man findet dann

$$k_1^{100} = 1{,}00391\,K.$$

Dieser Werth wurde dividirt durch die aus 5 und 6 abgeleiteten Werthe von k, wodurch der Werth von k für diese Drucke im Verhältnifs zu k_1^{100} aus 5 und 6 bekannt wurde. Man fand also:

$h = 2{,}38772 \qquad k^{100}\ 0{,}99594 \times 1{,}00391\,K$

$h = 4{,}75903 \qquad k^{100}\ 0{,}98291 \times 1{,}00391\,K.$

Mittelst dieser Werthe wurden die Constanten folgender Formel berechnet.

$$k_h^{100} = [1 = A\,(h-1) - B\,(h-1)^2]\ 1{,}00391\,K, \quad (a)$$

wo $\lg A = 7{,}391802 - 10 \qquad A = 0{,}002465$

$\lg B = 6{,}439165 - 10 \qquad B = 0{,}000275.$

K ist wieder die oben angegebene absolute Constante für Kohlensäure.

Der grofse Werth von B zeigt hinreichend, dafs k^{100} unmöglich eine lineare Function von h seyn kann. Mittelst dieser Formel wurden folgende Werthe berechnet:

	Werth von Regnault	Berechn. Werth nach der Formel (*a*)	Diff.
1	1,37099	1,36956	−143
2	1,38455	1,38455	0
3	1,36856	1,36856	0
4	1,36943	1,36973	+ 30
5	1,37523	1,37523	0
6	1,38598	1,38598	0

Man findet hier nur sehr geringe Differenzen. Die von 3, 5 und 6 folgt aus der Formel selbst, aber bei 4 ist sie jedenfalls sehr gering und bei 2 ganz Null. Diefs ist um so mehr eine Bestätigung der Theorie, als diese den Coëfficienten bei constantem Drucke angiebt, welcher also aus dem Coëfficienten bei constantem Volumen hergeleitet ist. An und für sich hat die Anwendung einer Formel mit zwei Constanten auch nichts Befremdendes. Bei Luft ist der Einfluſs des Coëfficienten *B* bei 100° geringer als der Beobachtungsfehler, was bei Kohlensäure bei dieser Temperatur noch nicht der Fall ist.

Die gröfste Abweichung findet man wieder bei dem Coëfficienten beim constanten Drucke von einer Atmosphäre, ebenso wie bei Wasserstoff und Luft; sie bestätigt die da gemachte Annahme. Ueberdiefs ist der Fehler nur $\frac{1}{1000}$, ein sehr möglicher Beobachtungsfehler. Da aber alle Bestimmungen gröfser sind als die berechneten (diese fallen zwischen 1,37048 und 1,37164), so scheint mir ein constanter Fehler nicht unwahrscheinlich. Regnault theilt noch einen Versuch mit (p. 149) um mittelst Wägen zu entscheiden, ob die Kohlensäure bei 100° das Mariotte'sche Gesetz befolge, und findet diese Annahme bestätigt. Dieses Resultat scheint aber aus einem Rechnungsfehler hervorzugehen. Er sagt nämlich:

Gewicht der Kohlensäure in dem Ballon bei 100°,01 und dem Druck 755,65

= 14,190 Grm.

oder bei 100° und 760^{mm}

= 14,2717 Grm.

Gewicht der Säure im Ballon bei 99,92° unter dem Drucke 338,39

= 6,3505 Grm.

Hieraus berechnet er für das Gewicht desselben Volumens bei 100°,01

= 6,3549 Grm.

und findet dann mittelst Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes aus der ersten Bestimmung ebenso

6,3549 Grm.

Indessen wird man gleich einsehen, dafs das Gewicht eines bestimmten Volumens Gas mit der Temperatur sinkt und nicht steigt, und dafs das Gewicht bei 100°,01 dem zufolge kleiner als 6,3505 seyn mufs. Bei einer Ueberrechnung findet sich:

$$g = 6{,}3505 \times \frac{373{,}07}{373{,}15} = 6{,}3487.$$

Die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze ist also bei diesem Versuche sehr erheblich.

Wenn man aber aus der ersten Bestimmung mittelst der Formel für k^{100} das Gewicht für die zweite berechnet, so findet sich:

$$g = 6{,}3485$$

und also eine völlige Uebereinstimmung [1]). Regnault theilt noch (p. 147) eine mittelst Wägung gemachte Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten bei constantem Drucke mit, und findet dann

1,3719,

welcher Werth noch mehr vom berechneten abweicht. Es war mir unmöglich diese Bestimmung mittelst der gefundenen Formel nach zu rechnen, da der Ausdehnungscoëfficient des Gases nicht angegeben ist.

1) Zeigt diefs einerseits, dafs die Kohlensäure wirklich bei 100° noch beträchtlich vom Mariotte'schen Gesetze abweicht, so ist es anderseits ein Beweis für die unübertroffene Genauigkeit der Regnault'schen Versuche. Die directe Bestimmung mittelst der Waage und die berechnete aus Dilatations- und Compressionsversuchen, wo zu Barometerhöhen gemessen wurde, stimmen fast völlig überein.

Man hat also für Kohlensäure bei 3° C.:

$$k_h^3 = [1 - 0{,}008567\,(h-1) - 0{,}000111\,(h-1)^2]\,K$$

und bei 100° C.:

$$k_h^{100} = [1 - 0{,}002465\,(h-1) - 0{,}000275\,(h-1)^2]\,1{,}00391\,K.$$

Stickstoff.

Die reducirte Regnault'sche Formel ist für Stickstoff:

$$k_h = [1 - A\,(h-1) + B\,(h-1)^2]\,K$$

$\lg A = 6{,}912644 - 10$ $\quad A = 0{,}000817794$

$\lg B = 5{,}824578 - 10$ $\quad B = 0{,}0000667695$

Temperatur 5° C.

Vol. von 1 Kilogrm. bei 0° und 0,760 Druck = 0,796073 Cubikmeter.

$$K = 30{,}1094 \text{ Cubikmeter.}$$

Die Formel ist berechnet aus Beobachtungen bei 2 und 4 Meter Druck; wiewohl keine Bestimmungen mitgetheilt werden um die Formel für Drucke unter einem Meter zu prüfen, so kann man mit Rücksicht auf die Kohlensäure Gültigkeit für diesen Fall beim Stickstoff unbedingt annehmen.

Regnault theilt nur eine Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten und zwar bei constantem Volumen mit. Er erhielt:

h		
bei 0°	bei 100°	$1+\alpha$
0,56777	0,76260	1,36682.

Ob k hier auch eine Function von t sey, läfst sich mittelst dieses Werthes entscheiden.

Man hat für den Ausdehnungscoëfficienten bei constantem Volumen die Formel:

$$p_1 v = k_1^{100}\,373{,}15$$

$$p_0 v = k_0^{\circ}\;\;278{,}15$$

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{k_1^{100}\,373{,}15}{k_0^{\circ}\;\;278{,}15} = 1 + \gamma = 1{,}34220.$$

Aus obenstehender Formel findet sich bei 5° für:

$$h = 0{,}56777,$$

$$k_0^5 = 1{,}000365\,K,$$

woraus folgt:

$$k_1^{100} = 1{,}000858\,K,$$

wo:

$$k = 0{,}76260.$$

Für denselben Druck giebt die Formel für 3°:

$$k_1^5 = 1{,}000190\,K,$$

woraus deutlich folgt, dafs k auch beim Stickstoff mit der Temperatur steigt.

Wie aber k^{100} sich mit dem Druck verändert, läfst sich aus Mangel an Bestimmungen nicht ausmachen.

Für den Druck $p = 0{,}76260$ läfst sich nun noch der Ausdehnungscoëfficient bei constantem Druck bestimmen, der von Regnault nicht angegeben wird. Man hat dann:

$$p v_1 = k_k^{100}\ 373{,}15$$
$$p v_0 = k_k^{5}\ \ 278{,}15,$$

woraus folgt:

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{k_p{}^{100}\ 373{,}15}{k_p{}^{5}\ \ 278{,}15} = 1 + \gamma.$$

Man findet dann $1 + \gamma = 1{,}34243$ und mittelst der Formel:

$$\alpha = \frac{\gamma}{0{,}95 - \frac{5}{100}\gamma}$$

$1 + \alpha = 1{,}136707$ gleich dem Ausdehnungscoëfficienten unter dem constantem Drucke von einer Atmosphäre bei Stickstoff.

Ueber die Bestimmung der Volumina und den absoluten Werth von K.

Regnault bestimmte das Gewicht eines Liters dieser vier Gase in Grammen. Das Umgekehrte dieses Werthes giebt das Volumen in Litern für 1 Grm. oder in Cubikmetern für 1 Kilogrm.

	Gew. 1 Liter	Vol. von 1 Kilogr. in Cubikmetern
Luft	1,293187	0,773283
Stickstoff	1,256167	0,796073
Wasserstoff	0,089578	11,16346
Kohlensäure	1,977414	0,505711

Diese Bestimmungen sind gültig für 0° C. und 0,760 Meter Druck.

Hiemit läfst sich der schon früher angegebene absolute Werth von K bestimmen.

Die Formel $p v = k t$ wird für obenstehenden Druck und Temperatur:

$$10332{,}9\, v = k^{0}_{0,760}\, 273{,}15,$$

10332,9 ist der Druck einer Atmosphäre in Kilogrammen per Quadratmeter; v ist experimentell bekannt, und K läfst sich dem zufolge bestimmen.

Bei Wasserstoff ist k unabhängig von t, also $k^{4}_{0,760} = k^{0}_{0,760} = 0{,}999909\, K$. Substituirend findet man:

$$10332{,}9 \times 11{,}16346 = 0{,}999909\, K \times 273{,}15,$$

woraus folgt:

$$K = 422{,}337 \text{ Cubikmeter}$$
$$\lg K = 2{,}625659.$$

Bei Luft hat man die zwei Formeln:

$$k^{4}_{0,760} = 1{,}00030\, K$$
$$k^{100}_{0,760} = 1{,}00065\, K$$

und hieraus mittelst Interpolation:

$$k^{0}_{0,760} = 1{,}000285\, K.$$

Man wird bei diesem so wie bei den folgenden Gasen diesen Coëfficienten ohne merklichen Fehler der Temperatur proportional betrachten können. Man hat dann wieder:

$$10332{,}9 \times 0{,}773283 = 1{,}000285\, K \times 273\ 15,$$

woraus folgt:

$$K = 29{,}2440 \text{ Cubikmeter}$$
$$\lg K = 1{,}466037.$$

Bei Kohlensäure hat man:

$$k^{3}_{0,760} = 1{,}002050\, K$$
$$k^{100}_{0,760} = 1{,}004486\, K,$$

woraus folgt;

$$k^{0}_{0,760} = 1{,}001977\, K$$

und die Formel:

$$10332{,}9 \times 0{,}505711 = 1{,}001977\, K \times 273{,}15$$
$$K = 19{,}0927$$
$$\lg K = 1{,}280866.$$

Bei Stickstoff findet man:

$$k^{5}_{0,760} = 1{,}000200\,K$$
$$k^{100}_{0,760} = 1{,}000858\,K.$$

Dieser letzte Werth gilt eigentlich für $h = 0{,}7626$. Die Differenz der Werthe von k bei diesem Druck und bei 0,760 Druck sind aber schon bei 5° beinahe unmerkbar. Um so mehr kann man bei 100° die Coëfficienten für beide Drucke einander gleichsetzen. Man findet dann wieder;

$$k^{0}_{0,766} = 1{,}000167\,K$$
$$10332{,}9 \times 0{,}796073 = 1{,}000167\,K \times 273{,}15$$
$$K = 30{,}1094$$
$$\lg K = 1{,}478702.$$

Mittelst dieser Formel läfst sich jetzt das Volumen eines Kilogrammes dieser Gase für einen bestimmten Druck h und eine bestimmte Temperatur t finden.

Bei Wasserstoff ist k unabhängig von t. Man findet also:

$$v = \frac{k h\, t}{p} = \frac{[1 + A(h-1) + B(h-1)^2]\, 422{,}304 \times (273{,}15 + \tau)}{13595\, h},$$

wo A und B die früher angegebenen Constanten sind, h die Druckhöhe in Metern und τ die Temperatur in Celsius Graden angiebt.

Für Luft bestimme man erst mittelst der zwei gegebenen Formeln die Werthe:

$$k^{5}_{h} \text{ und } k^{100}_{h},$$

woraus sich mittelst Interpolation $k^{h\tau}$ ableiten läfst. Man findet dann:

$$v = \frac{k_{h}{}^{\tau}\, t}{p} = \frac{k_{h}{}^{\tau}\, (273{,}15 + \tau)}{13595\, h}.$$

Bei Kohlensäure bestimme man ebenso mittelst k^{5}_{h} und k^{100}_{h} den Werth $k_{h}{}^{\tau}$ und hat dann wieder:

$$v = \frac{k_{h}{}^{\tau}\, t}{p} = \frac{k_{h}{}^{\tau}\, (273{,}15 + \tau)}{13595\, h}.$$

Da diese Formeln aus Beobachtungen zwischen 0,2 und 5 Meter Druck und 0° bis 100° C. abgeleitet sind, so sind sie eigentlich auch nur zwischen diesen Gränzen oder in ihrer Nähe anzuwenden. Die Formeln für k sind rein empirisch.

Bei Stickstoff ist k und dem zufolge auch das Volumen nur zu bestimmen für einen Druck von ungefähr 0,2 bis 5 Meter bei 5° C., und bei 0,760 Druck zwischen den Temperaturen 0° bis 100°. Wie k^{100} sich mit h verändert, ist aus Mangel an Beobachtungen, wie schon gesagt, nicht zu bestimmen. Es ist noch von Interesse hier zu bemerken, dafs die Abweichungen der Constante k vom Mariotte'schen und vom Gay-Lussac'schen Gesetze keineswegs gleichen Schritt mit einander halten. Beim Wasserstoff verändert sich k nur durch den Druck; bei den anderen Gasen ist auch die Temperatur von Einfluſs. Die Veränderung von k durch den Druck, oder die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze ist bei Luft gröſser als bei Stickstoff; dagegen ist die Abweichung vom Gay-Lussac'schen Gesetze bei letzterem Gase gröſser als bei Luft. Es sind dieſs Abweichungen, die mit den Eigenschaften der Gase enge zusammenhangen, und mit Recht kann man k die Characteristica der Gase nennen.

Wir haben hier nur vier Gase betrachten können, da nur für diese die geforderten Bestimmungen von Regnault gemacht worden sind. Regnault hat aber in der letzten Zeit (*Ann. de Chim. T.* 63 *p.* 45, 1861) ein Instrument beschrieben, mittelst welches sich die Abweichungen verschiedener Gase und Dämpfe leicht bestimmen lassen. Eine derartige Untersuchung würde gewifs aus oben genannten Gründen hohen Werth haben.

Zum Schluſs muſs ich hier noch eine vor Kurzem erschienene Arbeit über die Gase besprechen, nämlich die Dissertation des Hrn. Theodor Reye aus Ritzebüttel. Göttingen 1861: Die mechanische Wärmetheorie und das Spannungsgesetz der Gase [1]).

Der Verfasser leitet aus den Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie folgende ebenfalls allgemein gültige Gleichung ab:

$$\frac{dp}{z+p} = d\lg\tau - A\,\frac{z+p}{c_p - c_v}\,\frac{d\lg\tau}{dt}\,d\varrho,$$

1) Einen Auszug davon gab der Verfasser im vorhergehenden Aufsatz. *P.*

wo p die Spannung, τ die absolute Temperatur, v das Volumen, c_p und c_v die specifische Wärme bei constantem Druck und bei constantem Volumen bedeutet und z dadurch definirt ist, dafs $z\,dv$ die innere Arbeit bezeichnet, welche vom Körper bei einer Ausdehnung dv und constanter Temperatur verrichtet wird.

Unter der Annahme, z sey bei Gasen nur eine Function von p, wird diese Formel:

$$\frac{d\lg P}{dp}\,dp = d\lg\tau - \frac{d\lg V}{dv}\,dv,$$

wo P eine Function von p, und V eine Function von v allein ist. Hieraus folgt durch Integration $PV = R\tau$, wo R die Integrationsconstante darstellt.

Er findet dann aus den Joule- und Thomson'schen Versuchen, wo er als bewiesen annimmt, die Abkühlung sey der Druckdifferenz genau proportional, die Formel:

$$P = \frac{p}{1+\pi p},$$

wo π eine sehr kleine Gröfse bedeutet. Ebenso leitet er aus der Regnault'schen Beobachtung, dafs die specifische Wärme bei Luft vom Druck und Temperatur unabhängig zu seyn scheint, die Function ab:

$$V = v + \text{Const.} = v + RS,$$

wo S eine neue Constante ist.

Man hat also für das Spannungsgesetz der Gase:

$$\frac{p}{1+\pi p}\,(v + RS) = R\,(a + t).$$

Die verschiedenen Constanten π, R, S und a werden dann vermittelst der Regnault'schen Beobachtungen bestimmt. Die so bestimmte Formel giebt dann im Allgemeinen ziemlich übereinstimmende Resultate. Beim Wasserstoff ergiebt sich aber ein erheblicher Unterschied, da er die specifische Wärme bei constantem Druck keineswegs constant findet, sondern bei 2,545 Druck 1,36836 statt 1,36616. Eine viel gröfsere Abweichung liefert aber folgendes vom Verfasser erhaltenes Resultat.

Die letzte Gleichung läfst sich auch schreiben:

$$\frac{pv}{R} = a + t - (S - a\pi - \pi t)\, p.$$

Wenn nun bei constanter Temperatur v in v_1 und p in p_1 übergeht, findet man:

$$\beta = \frac{pv}{p_1 v_1} = \frac{B-p}{B-p_1} \text{ wo } B = \frac{a+t}{S-\pi(a+t)}.$$

Hieraus folgt für $t = \frac{S}{\pi} - a$, $B = \infty$ und $\beta = 1$, und es würde sich also für jedes Gas eine Temperatur angeben lassen, bei welcher dasselbe genau dem Mariotte'schen Gesetze folgt. Der Verfasser findet diese $= 79°$ für Luft, $= 156°$ für Kohlensäure und $= -41°$ für Wasserstoff.

Das erste Resultat können wir mittelst unserer gefundenen Formeln prüfen.

Wenn man für Luft die Werthe von k berechnet für den Druck in Meter 0,5, 1 usw. und die Temperatur 4 und 100, und mittelst Interpolation für 79°, so findet sich:

	4°	100°	79°
$k = \frac{1}{2}$	1,00062	1,00067	1,00066
$k = 1$	1,00000	1,00062	1,00049
$k = 1{,}5$	0,99938	1,00057	1,00031
$k = 2$	0,99878	1,00051	1,00013.

Wäre die Luft bei 79° wirklich als ein ideelles Gas zu betrachten, so müfsten die gefundenen Werthe von k einander gleich seyn, was, wie man sieht, bei Weitem nicht der Fall ist.

Man findet dasselbe Resultat bei Wasserstoff und Kohlensäure; die Resultate sind aber weniger gewifs, da die Temperaturen $-41°$ und 156° aufser den von Regnault beobachteten liegen. Man kann hier freilich einwenden, dafs die Proportionalität von k mit der Temperatur bei gleichem Druck nicht bewiesen ist. Die Annahme wird aber wohl nicht viel von der Wahrheit abweichen, und überhaupt fehlen bis jetzt alle Beobachtungen um diefs auszumachen. Jedenfalls folgt aber aus den mitgetheilten Zahlen, dafs bei 79° der Coëfficient keineswegs constant seyn kann, da er sich bei

100° noch verändert und zwar in dem nämlichen Sinne wie bei 4°.

Die Beobachtungen widersprechen also der Theorie des Hrn. Reye; seine Annahme, die specifische Wärme sey unabhängig von Druck und Temperatur, und die Abkühlung bei den Joule-Thomson'schen Versuchen sey den Druckdifferenzen proportional, scheinen mir aber auch unzuverlässig. Zwar können diese Annahmen innerhalb der Beobachtungsfehler richtig seyn, deshalb darf man sie aber noch nicht als Ausgangspunkt einer Theorie betrachten; dagegen scheint mir das Abweichende seiner Resultate von der Wirklichkeit anzudeuten, dafs eine oder beide Annahmen nicht streng richtig sind. Als allgemeine Resultate glaube ich folgende aus dieser Untersuchung ableiten zu können.

1. Es ist besser den Ausdehnungscoëfficient beim constanten Drucke einer Atmosphäre aus dem Coëfficienten bei constantem Volumen zu berechnen, als diesen direct zu bestimmen.

2. Bei einer Ausdehnung unter constantem Drucke verhält sich das Wasserstoffgas wie ein ideelles Gas.

3. Luft und Kohlensäure zeigen bei 100° noch erhebliche Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze.

4. Der Ausdehnungscoëfficient beim constanten Drucke einer Atmosphäre ist für Stickstoff = 1,36707.

Maestricht, 17. Mai 1862.

VI. *Chemisch-analytische Beiträge; von H. Rose.*

Ueber die quantitative Bestimmung des Arseniks.

Zerlegung der arsenikalischen Verbindungen durch Schwefel.

In sehr vielen Verbindungen der Arseniksäure mit Metalloxyden kann man die Menge der letzteren und also auch die der Arseniksäure durch den Verlust sehr genau auf die Weise bestimmen, dafs man jene Verbindungen mit Schwefel gemengt glüht, wodurch die Arseniksäure zu Arsenik reducirt als Arsenik und Schwefelarsenik verflüchtigt und die Base in Schwefelmetall verwandelt wird. Glüht man die arseniksaure Verbindung mit Schwefel gemengt in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, so kann in sehr vielen Fällen das Schwefelmetall seiner Menge nach sehr genau gefunden werden. Diefs ist namentlich bei den Verbindungen der Arseniksäure mit denjenigen Metalloxyden der Fall, welche in Schwefelmetalle von einer bestimmten Zusammensetzung verwandelt werden, wenn man sie mit Schwefel gemengt in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, also bei den Verbindungen der Arseniksäure mit den Oxyden des Mangans, des Eisens, des Zinks, des Bleis und des Kupfers.

Man bedient sich zu diesen Untersuchungen eines Apparats, wie ich ihn früher in diesen Annalen beschrieben habe [1]). Es ist hierbei zu bemerken, dafs man den Porcellantiegel (einen solchen und nicht einen Platintiegel mufs man hierbei anwenden) mit einem durchbohrten Porcellandeckel und nicht mit einem Platindeckel bedecken mufs, auch wenn letzterer schon sehr beschädigt ist. Durch die sich verflüchtigenden Arsenikdämpfe wird derselbe so spröde und brüchig, dafs er nach kurzer Zeit nicht mehr zu gebrauchen ist, und dafs man selbst fürchten mufs, dafs Stücke

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 122.

des brüchigen Arsenikplatins in den Tiegel während des Versuchs fallen. Es versteht sich, dafs man diese Versuche unter einem gut ziehenden Rauchfang anstellt, um nicht durch die Arsenikdämpfe zu leiden.

Man mengt die arseniksauren Verbindungen mit gepulvertem reinen Schwefel, und verfährt gerade so, wie bei der Bestimmung der genannten Metalloxyde als Schwefelmetalle. Man kann die arseniksauren Verbindungen im lufttrocknen wasserhaltigen Zustande, oder nach gelindem Glühen im wasserfreien Zustande anwenden. Gewöhnlich ist schon, wenn man die Verbindung mit dem Schwefel gut gemengt hat, nach dem ersten Glühen im Wasserstoffgasstrome die Umwandlung des arseniksauren Metalloxyds in Schwefelmetall ganz vollendet; es ist indessen immer anzurathen die Operation zu wiederholen, und eine neue Menge von Schwefel anzuwenden, bis das Gewicht des Tiegels bei zwei Wägungen dasselbe bleibt.

Man erhält auf diese Weise sehr genaue Resultate, aber nur bei den Verbindungen der Arseniksäure mit den oben genannten Metalloxyden.

Die Verwandlung dieser arseniksauren Basen in Schwefelmetalle gelingt schon vollkommen, wenn man dieselben mit Schwefelpulver mengt und in einem bedeckten Porcellantiegel glüht. Man erhält auf diese Weise indessen die Schwefelmetalle nicht ganz rein, sie enthalten einen kleinen Ueberschufs von Schwefel, den sie nur durchs Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas verlieren.

Arseniksaures Bleioxyd. — Aus 1,945 Grm. des schwach geglühten Salzes $2PbO+AsO^5$ erhielt Hr. Oesten nach einmaliger Behandlung mit Schwefel im Wasserstoffgasstrome 1,372 Grm. Schwefelblei. Bei Wiederholung des Versuchs fand keine Gewichtsveränderung statt. Der Rechnung nach hätten 1,375 Grm. erhalten werden müssen.

Arseniksaures Eisenoxyd. — Das Salz war durch Fällung einer Eisenchloridlösung durch arseniksaures Natron erhalten worden. Nach dem Trocknen bei 100° verloren durch gelindes Glühen, wobei eine Lichtverbindung sich

zeigte, 3,204 Grm. 0,875 Grm. Wasser. Das Pulver nahm dabei eine grünlich gelbe Farbe an. Durch die Behandlung mit Schwefel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhielt Hr. Oesten 1,052 Schwefeleisen FeS. Das Salz bestand also aus

		Sauerstoff
0,956 Grm.	Eisenoxyd	0,287
1,373 »	Arseniksäure	0,478
0,875 »	Wasser	0,778
3,204.		

Im Hundert besteht also das Salz aus:

Eisenoxyd	29,83
Arseniksäure	42,85
Wasser	27,32
	100,00.

Die Zusammensetzung des Salzes ist daher $\dddot{F}e\ddot{A}s+8\dot{H}$.

Das erhaltene Schwefeleisen war ganz frei von Arsenik.

Ebelmen hat schon vor längerer Zeit [1]) gefunden, dafs die Arseniksäure vom Eisenoxyd auf die Weise getrennt werden kann, dafs man die Verbindung in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas glüht; es bleibt dann Schwefeleisen zurück.

Arseniksaures Zinkoxyd. — Das Salz war durchs Fällen einer schwefelsauren Zinkoxydlösung durch arseniksaures Natron erhalten worden; letztere Lösung wurde in erstere, die im Ueberschufs vorhanden war, gegossen. Der Niederschlag liefs sich sehr schwer auswaschen, und im Waschwasser war selbst nach einem Auswaschen von 8 Tagen noch die Gegenwart der Schwefelsäure nachzuweisen. Nach dem Trocknen bildete das Salz glasartige Stücke; es wurde geglüht sodann mit Schwefel gemengt im Wasserstoffgasstrome wiederum geglüht und aus dem erhaltenen Schwefelzink das Zinkoxyd und die Arseniksäure berechnet. Hr. Oesten erhielt aus 2,867 Grm. des Salzes

1) *Ann. de Chimie et de Physique* 3*te Reihe Bd.* 25 *S.* 98.

			Sauerstoff
1,055	Grm.	Zinkoxyd	0,208
1,514	»	Arseniksäure	0,427
0,298	»	Wasser	0,265
2,867.			

Das erhaltene Schwefelzink war ganz frei von Arsenik.

Das Salz ist nicht von einer einfachen Zusammensetzung; es scheint eine Mengung von zwei Salzen zu seyn, welche 2 und 3 Atome Zinkoxyd gegen ein Atom der Arseniksäure enthalten.

Arseniksaures Manganoxydul. — Die Verbindung war auf eine ähnliche Weise wie die vorige bereitet worden. Sie bildete wie diese nach dem Trocknen glasartige Stücke. Durch die Behandlung mit Schwefel und Wasserstoff erhielt Hr. Oesten aus 2,271 Grm. des getrockneten Salzes

			Sauerstoff.
0,833	Grm.	Manganoxydul	0,190
1,133	»	Arseniksäure	0,394
0,305	»	Wasser	0,271
2,271.			

Das erhaltene Schwefelmangan war ganz frei von Arsenik.

Das Salz hat eine ähnliche Zusammensetzung wie das Zinkoxydsalz.

Arseniksaures Kupferoxyd. — Es war dieses Salz auf dieselbe Weise wie die beiden vorhergehenden dargestellt worden, durch Zersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit arseniksaurem Natron. Es entstand dadurch ein sehr voluminöser blauer Niederschlag, der aber durch langes Waschen mit heifsem Wasser (14 Tage hindurch) sehr zusammenschrumpfte und eine hellgrüne Farbe bekam. Getrocknet bildete er ein hellgrünes lockeres Pulver und keine glasartige Stücke, wie die Verbindungen des Zinkoxyds und des Manganoxyduls mit der Arseniksäure. Hr. Oesten erhielt durchs Glühen und durch Behandlung der geglühten Masse mit Schwefel im Wasserstoffstrome aus 1,160 Grm.:

			Sauerstoff.
0,641	Grm.	Kupferoxyd	0,129
0,458	»	Arseniksäure	0,159
0,061	»	Wasser	0,054
1,160.			

Das erhaltene Schwefelkupfer enthielt kein Arsenik.

Das untersuchte arseniksaure Kupferoxyd enthält also fast 4 Atome Kupferoxyd gegen 1 Atom Arseniksäure [1]).

Arseniksaures Nickeloxyd. — Da man aus dem Gewicht des Schwefelnickels, wenn dasselbe aus dem Nickeloxyde oder aus anderen Nickelverbindungen durchs Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas dargestellt worden ist, nicht mit Sicherheit die Menge des Nickels bestimmen kann [2]), so ist es nicht nöthig bei der Untersuchung des arseniksauren Nickeloxyds dasselbe einer solchen Operation zu unterwerfen. Man braucht nur das Salz mit Schwefelpulver gemengt in einem bedeckten Porcellantiegel zu glühen. Es ist nicht einmal nöthig dabei eine so starke Hitze anzuwenden, dafs das entstandene Schwefelnickel zusammenschmelzt; es genügt durch eine einfache Lampe bei mäfsiger Rothglühhitze so lange zu erhitzen, bis auf der Innenseite des Porcellandeckels kein rothes Schwefelarsenik, das schwerer flüchtig als der überschüssige Schwefel ist, sich mehr absetzt. Dann ist das zurückbleibende Schwefelnickel frei von Arsenik.

Arseniksaures Kobaltoxyd. — Da noch weniger als das Schwefelnickel das Schwefelkobalt mit Sicherheit seinem Gewichte nach bestimmt werden kann, wenn man es durch Glühen mit Schwefel in einem Wasserstoffgasstrome aus mehreren Kobaltverbindungen dargestellt hat, so ist es überflüssig zur Verjagung des Arseniks das arseniksaure Kobaltoxyd bei seiner Untersuchung im Porcellantiegel mit Schwefel gemengt, in einem Wasserstoffstrome zu erhitzen. Es ist in-

1) Wird phosphorsaures Kupferoxyd mit Schwefel gemengt im Wasserstoffgasstrome geglüht, so wird es nicht zersetzt, und verändert sein Gewicht nicht.

2) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 131.

dessen weit schwerer aus dem arseniksauren Kobaltoxyde das Arsenik vollständig zu verjagen, als aus dem Nickelsalze. Selbst bei wiederholter Behandlung mit Schwefel konnten im erhaltenen Schwefelkobalt Spuren von Arsenik aufgefunden werden; und diese wurden auch nicht daraus entfernt, wenn das Erhitzen durch das Gebläse unterstützt wurde. Man gelangt indessen zum Ziele, wenn man ein erhaltenes Schwefelkobalt, das gröfsere oder geringe Mengen von Arsenik enthält, mit Salpetersäure oxydirt, das Ganze zur Trocknifs abdampft, glüht, alsdann mit Schwefel mengt und wieder glüht.

Arseniksaures Silberoxyd. — Diese Verbindung wird schon durch Wasserstoffgas beim Glühen zersetzt; es ist indessen nicht möglich selbst durch langes und oft erneuertes Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas alles Arsenik auszutreiben. Löst man das erhaltene metallische Silber in verdünnter Salpetersäure auf, so bleibt ein geringer schwarzer Rückstand ungelöst. 1,712 Grm. des wasserfreien arseniksauren Silberoxyds gaben 1,224 Grm. metallisches Silber, in welchem indessen noch 0,026 Grm. Arsenik enthalten waren, denn jene Menge des Salzes enthält 1,198 Grm. Silber.

Wird das arseniksaure Silberoxyd mit Schwefel gemengt in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht, so kann auch auf diese Weise das Arsenik nicht völlig fortgetrieben werden. Hr. Finkener erhielt aus 1,1675 Grm. des wasserfreien Salzes 0,8248 Grm. metallisches Silber, nachdem das Mengen mit Schwefel und das Glühen im Wasserstoffstrome viermal wiederholt worden war. Da im Salze nur 0,817 Grm. Silber enthalten sind, so waren noch 0,0068 Grm. Arsenik im erhaltenen Silber. Dasselbe hinterliefs auch bei der Auflösung in verdünnter Salpetersäure einen geringen schwarzen Rückstand, der in Königswasser unter Abscheidung von Chlorsilber sich löste. Die saure Lösung gab mit schweflichter Säure behandelt mit Schwefelwasserstoffwasser einen Niederschlag von gelbem Schwefelarsenik.

Arseniksaure Thonerde. — Durchs Glühen derselben

nach der Mengung mit Schwefel in einem Strome von Wasserstoffgas ist es nicht möglich das Arsenik vollständig von der Thonerde zu verjagen. Durchs Glühen der arseniksauren Thonerde in einem Strome von Wasserstoffgas ohne Zusatz von Schwefel kann man zwar die Thonerde von der gröfsten Menge der Arseniksäure trennen, welche als metallisches Arsenik verflüchtigt wird; es ist indessen nicht möglich, sie vollständig davon zu befreien. Sie erhält sowohl wenn sie mit, als auch wenn sie ohne Schwefel im Wasserstoffstrome geglüht wird, eine schwarzgraue Farbe; beim Glühen an der Luft wird sie ohne merkliche Gewichtsveränderung wiederum weifs, giebt aber mit Cyankalium geschmolzen, einen wiewohl nicht sehr starken Spiegel von Arsenik.

Arseniksaure Ammoniak Magnesia. — Eben so wenig wie aus der arseniksauren Thonerde läfst sich aus der arseniksauren Magnesia das Arsenik leicht und vollständig durchs Erhitzen mit Schwefel austreiben. Sie verliert zwar dabei bedeutend an Arsenik, das sich als rothes Schwefelarsenik verflüchtigt, aber auch nach mehrmaliger Behandlung mit Schwefel konnte die zurückbleibende Magnesia nicht vollständig davon befreit werden.

Da es für die leichtere Bestimmung der Arseniksäure von Wichtigkeit ist, in der arseniksauren Ammoniak-Magnesia schneller die Arseniksäure bestimmen zu können, als durch längeres Trocknen derselben bei 100°, so habe ich noch mehrere Versuche angestellt, um aus diesem Salze die Arseniksäure vollständig auszutreiben. Aber alle diese Versuche haben zu keinem günstigen Resultate geführt. Bekanntlich verliert das Salz schon durch schnelles Erhitzen Arsenik, das aus der Arseniksäure durch die Einwirkung des frei werdenden Ammoniaks reducirt wird, aber auch durchs Glühen mit kohlensaurem Ammoniak glückte die vollständige Austreibung des Arseniks nicht. Wird das Salz in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so verliert es beständig Arsenik, aber auch durch eine lange Behandlung ist dasselbe nicht vollständig zu vertreiben.

1,100 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes, welche 0,231 Grm. Magnesia enthalten, wogen nach einem achtstündigen starkem Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas 0,357 Grm.

Durch ein anfangs sehr vorsichtiges Erhitzen des Salzes kann man es dahin bringen, aus demselben das Ammoniak zu verflüchtigen, ehe dasselbe reducirend auf die Arseniksäure einwirken kann. 1,081 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes, die 0,882 Grm. arseniksaure Magnesia ($\dot{Mg}^2 \dddot{As}$) enthalten, wurden zuerst bei einer Temperatur von 100° bis 200° und dann 4 Stunden hindurch bei 300° bis 400° erhitzt, sodann einer schwachen, und endlich einer sehr starken Rothglühhitze ausgesetzt. Es wurden 0,890 Grm. arseniksaure Magnesia von rein weifser Farbe erhalten, deren Gewicht nach dreimaligem starken Glühen beständig blieb. Da aber zur Erlangung dieses Resultats mehr Zeit und Vorsicht erfordert wird, als man zum Trocknen des Salzes bei 100° bedarf, und man doch nicht sicher seyn kann, ob beim Glühen nicht Spuren von Arsenik sich verflüchtigt haben, so mufs man es vorziehen, die Menge der Arseniksäure wie bisher aus dem bei 100° getrockneten Salze zu bestimmen.

Es sind nicht nur die Verbindungen der Säuren des Arseniks mit den Metalloxyden, welche durchs Glühen mit Schwefel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Schwefelmetalle verwandelt werden, sondern auch die Verbindungen des metallischen Arseniks mit den Metallen der oben erwähnten Oxyde. Man kann aus diesen Arsenikmetallen das Arsenik auf die beschriebene Weise verjagen, obgleich diefs schwieriger gelingt als bei den oxydirten Verbindungen. Es sind hierüber mehrere Versuche angestellt, die weiter ausgedehnt wurden, da es in technischer Hinsicht wichtig erschien, das Arsenik aus mehreren in der Natur vorkommenden Arsenikmetallen mit leichterer Mühe als durch die bisherigen Verfahrungsarten auszutreiben.

Arsenikeisen von Breitenbrunn in Sachsen. Dasselbe hat nach Behncke [1]) folgende Zusammensetzung:

Schwefel	1,10
Arsenik	69,85
Antimon	1,05
Eisen	27,41
	99,41.

Hr. Oesten erhielt aus 1,396 Grm. des Minerals von derselben Stufe, welche zur Untersuchung von Behncke gedient hatte, bei der Behandlung im fein gepulverten Zustande mit Schwefel in einer Wasserstoffgasatmosphäre 0,620 Grm. Schwefeleisen FeS. Diese entsprechen 28 Proc. Eisen in der Verbindung. Dafs ein halbes Procent mehr davon gefunden wurde, als Behncke angiebt, kommt von dem Antimongehalte des Minerals, das nicht oder nur zum kleinsten Theile verflüchtigt werden konnte.

Arsenikkies von Rothzechau bei Landshuth in Schlesien. Er enthält nach Behncke:

Schwefel	19,77
Arsenik	44,02
Antimon	0,92
Eisen	34,83
	99,54

Das Mineral wurde, ohne mit Schwefel gemengt zu werden, in einem Strome von Wasserstoffgas 4 Stunden hindurch geglüht. Es verlor dadurch nur 30 Proc. am Gewicht. Man sieht hieraus, dafs ein Uebermaafs von Schwefel dazu gehört, um das Arsenik vollständig aus dem Arsenikkies zu vertreiben; denn die Schwefelmenge im Mineral ist gerade hinreichend um mit dem Eisen Schwefeleisen im Minimum (FeS) zu bilden. Erhitzt man den Arsenikkies in einem Kölbchen für sich, so sublimirt sich bekanntlich vorzüglich neben etwas rothem Schwefelarsenik nur metallisches Arsenik. Wird der Arsenikkies mit Schwefel gemengt in einem Wasserstoffgasstrome geglüht, so verwandelt er sich

1) Pogg. Ann. Bd. 98 S. 187.

vollständig in das Schwefeleisen Fe S, das kein Arsenik enthält.

Arseniknickel.

Kupfernickel. Dasselbe wurde im fein zertheilten Zustande mit Schwefel gemengt im Porcellantiegel (ohne Mitwirkung eines Wasserstoffgasstromes) über einer einfachen Lampe erhitzt, wodurch das erzeugte Schwefelnickel nicht zum Schmelzen kam. Die Operation wurde mit neuem Schwefel so oft wiederholt bis auf der Innenseite des Porcellandeckels kein rothes Schwefelarsenik mehr zu bemerken war; es war, um dieſs zu erreichen, ein dreimaliges Glühen nothwendig. Das erhaltene Schwefelnickel zeigte nur Spuren von Arsenik, die aus demselben auch nicht verjagt werden konnten, als es, mit neuem Schwefel gemengt, vermittelst eines kleinen Gebläses erhitzt wurde, wodurch das Schwefelnickel zum Schmelzen kam. Als dasselbe aber darauf in Salpetersäure gelöst wurde, die Lösung abgedampft, und das Oxydirte nach dem Glühen mit Schwefel gemengt über der einfachen Lampe erhitzt wurde, wurde das erhaltene Schwefelnickel ganz frei von Arsenik befunden.

Da die Nickelspeise sich ähnlich wie das Kupfernickel verhält, so könnte man diese Methode im Groſsen benutzen, um arsenikfreies Nickel aus dem Arseniknickel darzustellen.

Wenn man dasselbe im feingepulverten Zustande mit Schwefel mengt, das Gemenge erhitzt, darauf das erhaltene Schwefelnickel röstet und wiederum mit Schwefel gemengt erhitzt, so könnte man leicht ein arsenikfreies Schwefelnickel erzeugen. Wird dasselbe dann durch's Rösten möglichst oxydirt, so kann aus der Verbindung mit Nickeloxyd die Schwefelsäure durch starkes Glühen entfernt werden, worauf das Nickeloxyd auf die bekannte Weise durch reducirende Gasarten in metallisches Nickel verwandelt wird.

Diese Methode der Darstellung des metallischen Nickels würde sich von den bekannten Methoden durch ihre Einfachheit empfehlen. Sie würde deshalb besonders solchen

Darstellungsmethoden vorzuziehen seyn, bei welchen ein Auswaschen angewandt wird, das im Grofsen immer mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

Arsenikkobalt.

Das Arsenik läfst sich vom Kobalt nicht so leicht als vom Nickel durch Schwefel verjagen; weshalb eine kobalthaltige Nickelspeise schwerer vom Arsenik befreit werden kann als eine kobaltfreie.

Glanzkobalt. In diesem Minerale sind die Bestandtheile inniger verbunden als in Verbindungen, die mit demselben eine gleiche atomistische Zusammensetzung theilen, wie Arsenikkies und Nickelglanz.

Es ist in der That merkwürdig, wie verschieden sich diese drei Mineralien gegen Reagentien verhalten. Der Glanzkobalt verändert sich nicht, wenn er im Kölbchen auch ziemlich stark erhitzt wird. Es ist dieſs auffallend, da er eine Schwefelverbindung CoS^2 und eine Arsenikverbindung $CoAs^2$ enthält, die beide für sich erhitzt einen Theil des Schwefels und des Arseniks bei nicht sehr bedeutender Hitze verlieren. Der Arsenikkies, der freilich mit dem Glanzkobalt nicht dieselbe Krystallform theilt, giebt beim Erhitzen, wie schon oben angeführt, aufser etwas Schwefelarsenik vorzüglich metallisches Arsenik; aus dem Nickelglanz verflüchtigt sich beim Erhitzen Schwefelarsenik.

Ebenso verschieden ist das Verhalten der drei Mineralien gegen Salpetersäure und gegen Königswasser. Während die Schwefelverbindungen der Metalle sich gegen diese Säuren auf die Weise verhalten, dafs die Metalle früher als der Schwefel oxydirt werden, und jene schon vollständig aufgelöst seyn können, während ein bedeutender Theil des Schwefels noch nicht oxydirt ist, verhalten sich zwar Arsenikkies und Nickelglanz auf diese Weise, nicht aber Glanzkobalt. Wird dieser der Einwirkung jener Säure unterworfen, so lösen sich Schwefel, Arsenik und Kobalt gleichförmig auf, was man bei Anwesenheit der Verbindung CoS^2 im Mineral gewifs nicht vermuthen sollte. Nur bis-

weilen scheiden sich bei der Lösung in Salpetersäure, aus welcher sich viel arsenichte Säure absetzt, die in Salpetersäure sehr schwer löslich ist, Spuren von Schwefel ab, die indessen von der kleinen Menge des im Kobaltglanz enthaltenen Arsenik-Schwefeleisens herrühren können. Dieses auffallende Verhalten des Glanzkobalts gegen Salpetersäure und Königswasser veranlafste Klaproth bei einer Analyse desselben nur 0,5 Proc. Schwefel in demselben anzunehmen, während er fast 20 Proc. davon enthält [1]).

Wird der Glanzkobalt im sehr fein gepulverten Zustande mit Schwefel durch eine einfache Lampe erhitzt, so verändert er sich sehr wenig: auch bei stärkerer Hitze in einem Wasserstoffgasstrome wird er durch Schwefel fast gar nicht zersetzt. Oxydirt man ihn aber mit Salpetersäure, und behandelt die geglühte oxydirte Masse mit Schwefel, so findet eine Zersetzung statt und Arsenik wird ausgetrieben, doch schwieriger als diefs beim Kupfernickel der Fall ist, und es gehört ein öfteres Oxydiren und öftere Behandlung mit Schwefel dazu um vollständig alles Arsenik zu verjagen.

Zerlegung der arseniksauren Verbindungen durch Chlorammonium.

Man kann in manchen arseniksauren Verbindungen die Menge der Base auf keine Weise schneller und sicherer bestimmen, als durch die Behandlung derselben mit Chlorammonium. Es sind indessen vorzugsweise die arseniksauren Alkalien, welche auf diese Weise leicht und vollständig, gewöhnlich schon nach einmaliger Behandlung mit Chlorammonium, in Chlormetalle verwandelt werden. Bei Weitem schwerer werden die Verbindungen der Arseniksäure mit den alkalischen Erden zerlegt und aus der arseniksauren Magnesia läfst sich nur unvollständig durch Behandlung mit Salmiak das Arsenik austreiben.

Werden arseniksaure Metalloxyde mit Chlorammonium erhitzt, so werden mehrere Oxyde zu Metallen reducirt, die aber Arsenik enthalten. Man kann auch dann nicht die

1) Klaproth, Beiträge Bd. 2 S. 302.

Metalle der arseniksauren Verbindungen ganz rein von Arsenik erhalten, wenn man sie mit Chlorammonium gemengt in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt. Bilden hierbei die Metalle flüchtige Chlorverbindungen, so ist eine theilweise Verflüchtigung derselben nicht zu vermeiden.

Arseniksaures Eisenoxyd. 1,3048 Grm. des wasserfreien (geglühten) Salzes gaben mit Chlorammonium gemengt in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht 0,3984 Grm. metallisches Eisen, also 30,53 Proc.; obgleich in der Verbindung nur 28,71 Proc. Eisen enthalten sind, so war der Porcellandeckel nach der Operation am Rande mit einer Haut von Eisenoxyd überzogen. Das erhaltene Eisen gab nach der Lösung in Chlorwasserstoff mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali, und Erhitzen mit einer Lösung von schwefelichter Säure, durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelarsenik.

Arseniksaures Kobaltoxyd und *arseniksaures Nickeloxyd* gaben durch die Behandlung mit Chlorammonium in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas Metalle, deren Lösungen auf dieselbe Weise behandelt, Schwefelarsenik lieferten, obgleich das Glühen mit Chlorammonium zweimal wiederholt worden war. Nur *arseniksaures Kupferoxyd* gab auf ähnliche Weise behandelt, metallisches Kupfer, das bei der Untersuchung frei von Arsenik befunden wurde. Aber während der ganzen Operation verflüchtigte sich Kupferchlorür, und das entweichende Wasserstoffgas brannte mit starker lazurblauer Flamme.

Ich hatte diesen Erfolg nicht erwartet, da Cyanmetalle auf ähnliche Weise behandelt, so vollständig reducirt werden, dafs man die Zusammensetzung der Cyanverbindung aus der Menge des erhaltenen Metalls in vielen Fällen sehr gut bestimmen kann[1]). Es sind indessen nur solche Cyanverbindungen der Behandlung mit Chlorammonium und Wasserstoffgas unterworfen worden, welche Cyankalium enthalten. Das entstandene Chlorkalium verhinderte die Verflüchtigung des gleichzeitig entstandenen anderen Chlormetalls, indem es mit demselben eine Doppelverbindung

1) Pogg. Ann. Bd. 115 S. 500.

bildete, in welcher das Wasserstoffgas das Chlormetall zu Metall vollständig reducirte, ohne dafs vor der Reduction eine theilweise Verflüchtigung stattfinden konnte.

Zerlegung der arseniksauren Verbindungen durch einfach und zweifach schwefelsaures Ammoniak.

Das zweifach schwefelsaure Ammoniak zersetzt beim Erhitzen die arseniksauren Verbindungen, wie Hr. Finkener gezeigt hat schneller als das Chlorammonium, reducirt beim Schmelzen die Arseniksäure und verjagt das Arsenik in vielen Fällen vollständiger als das Chlorammonium. Die Versuche müssen in Porcellantiegeln angestellt werden. Man erhitzt so lange bis das überschüssige ammoniakalische Salz verflüchtigt ist. Da besonders im Anfange ein starkes Schäumen und Sprützen stattfindet, so thut man gut im Porcellantiegel erst das saure schwefelsaure Ammoniak zum Schmelzen zu bringen, und dann nach und nach die arsenikalische Verbindung im gepulverten Zustande einzutragen. Man wendet ungefähr die sieben bis achtfache Menge des ammoniakalischen Salzes an.

Aber durch das Schmelzen des sauren Salzes in den Porcellantiegeln wird die Glasur derselben stark angegriffen. Wenn nach gänzlicher Verflüchtigung des sauren schwefelsauren Ammoniaks die arseniksaure Verbindung vollständig in eine schwefelsaure umgewandelt worden ist, so kann man aus dem Gewicht derselben nicht mit Sicherheit die Menge der Base der arseniksauren Verbindung berechnen, da die schwefelsaure Verbindung mit schwefelsauren Basen verunreinigt ist, die durch Einwirkung des sauren schwefelsauren Ammoniaks auf die Materie des Tiegels erzeugt worden sind. Man erhält daher mehr der schwefelsauren Verbindung als man erhalten sollte. Dieselbe ist indessen in den meisten Fällen frei von Arsenik.

Statt des zweifach schwefelsauren Ammoniaks kann auch das neutrale schwefelsaure Ammoniak angewandt werden. Dasselbe zersetzt beim Schmelzen das arseniksaure Salz ebenfalls, und treibt aus demselben das Arsenik aus. Es

scheint indessen dafs das saure ammoniakalische Salz die gänzliche Vertreibung des Arseniks leichter zu bewirken im Stande ist.

Es wäre besonders wichtig, die *arseniksaure Ammoniak-Magnesia* schnell und vollständig in schwefelsaure Magnesia zu verwandeln, die ihrem Gewichte nach leicht bestimmt werden kann. Schon durch einmaliges Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak läfst sich diefs bewirken; das erhaltene Salz ist vollkommen frei von Arsenik. Aber aus den angeführten Gründen bekommt man an Gewicht mehr als man erhalten sollte. Hr. Finkener erhielt aus 0,7486 Grm. von $2MgO + NH^4O + AsO^5 + HO$ 0,4992 Grm. schwefelsaure Magnesia, also 63,91 Proc. Arseniksäure statt 60,53 Proc. die darin enthalten sind. Eine ähnliche Gewichtszunahme erhielt er, als er gewogene Mengen von krystallisirtem arseniksauren Kali in arseniksaure Ammoniak-Magnesia verwandelte, und diese durch saures schwefelsaures Ammoniak zersetzte. Es wurden in drei Versuchen 67,02, 67,48 und 66,29 Proc. Arseniksäure statt 63,91 Proc. erhalten, die im arseniksauren Kali enthalten sind.

Durch einmaliges Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Ammoniak habe ich auf ähnliche Weise wie die arseniksaure Ammoniak-Magnesia *arseniksaures Natron*, *arseniksaure Kalkerde* und *arseniksaures Bleioxyd* in schwefelsaure Salze verwandelt, in welchen nicht die kleinsten Mengen von Arsenik entdeckt werden konnten. Auch *arseniksaures Kobaltoxyd* verlor durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak leichter das Arsenik, als durch Behandlung mit Schwefel. Sonderbarer Weise wurden nach mehreren Versuchen in dem schwefelsauren Kali, das durch Behandlung des *krystallisirten arseniksauren Kalis* vermittelst zweifach schwefelsauren Ammoniaks erhalten worden war, Spuren von Arsenik nachgewiesen, selbst wenn das Schmelzen wiederholt worden war.

Was aber die Anwendung des zweifach schwefelsauren Ammoniaks einen technischen Werth geben kann, ist, dafs man durch dasselbe das Arsenik aus Arsenikmetallen schnel-

ler und vollkommener als durch Schwefel auszutreiben vermag. Ich habe *Kupfernickel* im geschlämmten Zustande durch Schmelzen mit dem ammoniakalischen Salze vom Arsenik befreit; das erhaltene basisch-schwefelsaure Nickeloxyd enthielt nur eine Spur von Arsenik, die unstreitig nur von minder feinen Theilchen des Arsenikmetalls herrührte. *Glanskobalt*, (von Tunaberg in Schweden), der der Einwirkung des Schwefels widersteht, wird im sehr fein zertheilten Zustand durch einmaliges Schmelzen vollkommen zersetzt, so dafs im erhaltenen basich schwefelsauren Kobaltoxyd kein Arsenik aufzufinden ist. Bei der Zersetzung dieser Arsenikmetalle durch das ammoniakalische Salz findet zuerst ein sehr starkes Schäumen statt, so dafs man die Masse erst in einer Schaale und nur später im Porcellantiegel bis zur gänzlichen Verflüchtigung des ammoniakalischen Salzes erhitzen mufs.

Ich bin der Meinung, dafs bei der Darstellung eines arsenikfreien Nickels im Grofsen das schwefelsaure Ammoniak mit Vortheil wird angewandt werden können. Dasselbe ist leicht und wohlfeil durch Zerlegung von Gaswasser, oder von andern Flüssigkeiten, welche kohlensaures Ammoniak enthalten, vermittelst Schwefelsäure oder Gyps zu erhalten. Eine Schwierigkeit wird indessen darin liegen, passende Gefäfse zu finden, welche beim Schmelzen des schwefelsauren Salzes nicht oder nur wenig angegriffen werden.

Zerlegung der arseniksauren Salze durch Alkalien.

In einigen wenigen arseniksauren Salzen kann man die Arseniksäure von den Basen trennen, wenn man sie im ungeglühten und fein zertheilten Zustande mit einer Lösung von Alkalihydrat oder von kohlensaurem Alkali kocht. Es scheinen besonders nur schwächere Basen zu seyn, welche auf diese Weise vollständig von der Arseniksäure getrennt werden können.

Arseniksaures Eisenoxyd. — Das nicht geglühte Salz wurde, mit einer Lösung von Kalihydrat übergossen, schon bei gewöhnlicher Temperatur braun. Nach dem Kochen wurde aus der vom Eisenoxyd getrennten Flüssigkeit die

Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia abgeschieden. Hr. Finkener erhielt 42,10 Proc. Arseniksäure, während eine oben S. 455 angeführte Untersuchung darin 42,85 nachgewiesen hatte.

Arseniksaures Kupferoxyd. — Das trockene Pulver wurde längere Zeit hindurch mit einer Lösung von Kalihydrat gekocht, wodurch es schwarz wurde. Nach dem vollständigen Auswaschen wurde das Kupferoxyd geglüht. Hr. Oesten erhielt aus 0,901 Grm. des Salzes 0,492 Grm. Kupferoxyd oder 54,60 Proc., während die oben angeführte Untersuchung 55,26 Proc. ergeben hatte. Das erhaltene Kupferoxyd war ganz frei von Arsenik.

Arseniksaures Zinkoxyd. — Das Salz war nach dem Glühen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht worden. Es wurde dadurch sehr unvollständig zersetzt, deshalb in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Kalihydrat gesättigt, und mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron gekocht. Hr. Oesten erhielt auf diese Weise aus 1,885 Grm. des geglühten Salzes nach dem ersten Kochen 1,388 Grm. und nach dem zweiten 0,916 Grm. Zinkoxyd oder 48,6 Proc. des geglühten Salzes, während nach einer oben angeführten Untersuchung nur 41,06 Proc. darin enthalten sind. Das Zinkoxyd enthielt daher noch eine bedeutende Menge von Arseniksäure.

Arseniksaures Manganoxydul. — Durchs Kochen mit Kalihydrat oxydirte sich das Oxydul und wurde braun. Aus 2,322 Grm. des Salzes erhielt Hr. Oesten 1,034 Grm. oder 41,38 Proc. Manganoxydul. Diefs stimmt zwar mit einer oben angeführten Untersuchung desselben Salzes, nach welcher 41,08 Proc. Manganoxydul darin enthalten sind. Das erhaltene Oxyd-Oxydul war indessen nicht frei von Arsenik; mit Cyankalium im Kölbchen geschmolzen, gab es einen Spiegel von Arsenik. Es wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Lösung mit einem Ueberschufs von Kalihydrat gekocht. Aber auch das so behandelte Oxyd gab mit Cyankalium geschmolzen wiederum einen Spiegel von Arsenik.

VII. *Ueber die Einwirkung des Zinks auf wäfsrige schweflige Säure; von Risler-Beunat.*

Im Jahre 1789 fand Berthollet [1]), dafs wenn man metallisches Eisen mit einer wäfsrigen Lösung von schwefliger Säure übergiefst, dasselbe sich schwärzt; die Säure verliert nach kurzer Zeit ihren Geruch und nimmt einen stiptischen Geschmack an. Es entwickelt sich hierbei aber kein Wasserstoffgas oder eine andere Gasart. Die Lösung ist farblos und setzt ein krystallinisches weifses Salz ab; wenn man sie mit Schwefelsäure versetzt, so schlägt sich Schwefel nieder, und es entwickelt sich schweflige Säure. Berthollet schlofs aus diesen Erscheinungen, dafs das Eisen sich auf Kosten eines Theils der schwefligen Säure oxydire, und sich dann mit dem andern Theile derselben verbinde, und dafs das erzeugte schwefligsaure Salz so viel Verwandtschaft zum Schwefel habe, um denselben in Auflösung erhalten zu können; zugleich aber verbinde sich ein Theil des ausgeschiedenen Schwefels mit dem Eisen.

Wenn Zink statt des Eisens mit schwefliger Säure übergossen wurde, so bemerkte Berthollet eine Entwicklung von Wasserstoffgas und den Absatz eines weifsen Salzes, aus welchem Schwefelsäure schweflige Säure entwickelte. Er folgert hieraus, dafs das Zink nicht so viel Verwandtschaft zum Schwefel habe, das Wasser zersetze und Wasserstoff aus demselben entwickle, um sich in der schwefligen Säure aufzulösen.

Es ist hierbei zu bemerken, dafs die Entwicklung von Wasserstoffgas bei der Behandlung des Zinks mit schwefliger Säure ganz aufserordentlich gering ist, und bei einer gewissen Verdünnung der Säure ganz fehlt, so dafs man annehmen kann, dafs das Zink ohne Wasserstoffgasentwicklung sich in schwefliger Säure löst, und dafs wenn eine geringe Gasentwicklung stattfindet, diese von einer gerin-

1) *Annales de Chimie Bd.* 2, *S.* 58.

gen Beimengung von Schwefelsäure in der schwefligen Säure herrührt.

Das merkwürdige Verhalten des Zinks zu einer wäfsrigen Lösung der schwefligen Säure, wie es Berthollet beobachtet hat, blieb lange unbeachtet. In der grofsen Abhandlung von Fourcroy und Vauquelin über die Verbindungen der schwefligen Säure mit den Alkalien und Erden, welche 1797 erschien[1]), wird den Versuchen von Berthollet gar nicht Erwähnung gethan. Auch in Fourcroy's grofsem Werke: *Système des connaissances chimiques* wird bei Erwähnung der Einwirkung der schwefligen Säure auf Zink, Bd. 5, S. 380 gesagt: Die schweflige Säure greift das Zink als Pulver oder als Feilspähne schnell an; es erzeugt sich viel Wärme, es entwickelt sich Schwefelwasserstoff; die Flüssigkeit wird zuerst braun, manchmal trübt sie sich und nimmt die gelbe Farbe des Schwefels an; gegen das Ende der Einwirkung klärt sie sich auf. Diese Lösung hat einen stechenden, adstringirenden und schwefligen Geschmack. Schwefelsäure und Salzsäure entwickeln aus derselben unter Brausen schwefligsaures Gas, und lassen ein gelblich weifses Pulver fallen. Fourcroy behandelte die Salzmasse mit Alkohol. Den in Alkohol ungelösten Theil hielt Fourcroy für ein wahres schwefligsaures Zinkoxyd, und den gelösten Theil für geschwefeltes schwefligsaures Zinkoxyd, eine Annahme, die lange Zeit für die richtige gehalten worden ist, ehe man die geschwefelte schweflige Säure für eine eigenthümliche Säure als unterschweflige Säure erkannte.

Nach Thénard, der die Zusammensetzung eines Atoms der unterschwefligen Säure als SO betrachtete, tritt bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Zink die Säure die Hälfte des Sauerstoffs ab, und bildet die Verbindung ZO+SO, welche er für neutrales unterschwefligsaures Zinkoxyd ansieht.

Persoz glaubte, dafs bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Zink jene die Rolle eines einfachen Kör-

1) *Annales de Chimie* Bd. 24, S. 229.

pers, wie Chlor, Brom und Iod, spiele, und dafs die entstehende Verbindung als $Zn + SO^2$ zu betrachten sey, gegen welche Annahme man mit Recht einwenden kann, dafs sich aus der Lösung schwefligsaures Zinkoxyd absetzt.

Berzelius endlich nahm an, dafs durch Einwirkung von 3 At. schwefliger Säure auf 2 At. metallischen Zinks ein Atom schwefligsaures und ein Atom unterschwefligsaures Zinkoxyd entsteht. $2Zn + 3SO^2 = (ZnO + SO^2) + (ZnO + S^2O^2)$. Aber die Bildung des schwefligsauren und des unterschwefligsauren Zinkoxyds ist nur das Endresultat einer längeren Einwirkung, denn anfangs bilden sich ganz andere Producte, die auch beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft sich auf eine bemerkenswerthe Art umsetzen.

Dieſs hat namentlich schon Köne bemerkt, der eine sehr lange Abhandlung über diesen Gegenstand bekannt machte [1]). Der kurze Inhalt derselben ist ungefähr folgender:

Bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Zink entsteht zuerst Schwefelzink (das sich aber nicht abscheidet) und schwefligsaures Zinkoxyd ($3SO^2 + 3Zn = 2(ZnO + SO^2) + ZnS$). Das Schwefelzink zersetzt sich durch eine andere Menge von schwefliger Säure zu unterschwefligsaurem Zinkoxyd und zu Schwefel ($2ZnS + 3SO^2 = 2(ZnO + S^2O^2) + S$.) Der Schwefel verbindet sich endlich mit schwefligsaurem Zinkoxyd zu unterschwefligsaurem Zinkoxyd ($ZnO + SO^2) + S = ZnO + S^2O^2$. Das Endresultat des Processes ist also folgendes: $6Zn + 9SO^2 = 3(ZnO + SO^2) + 3(ZnO + S^2O^2)$.

Aufser Köne haben noch Fordos und Gélis einige Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt [1]). Sie untersuchten sowohl das schwefligsaure, als auch das unterschwefligsaure Zinkoxyd, die sich hierbei bilden, und

1) Pogg. Ann. Bd. 63, S. 245.

2) *Annales de chimie et de physique.* 3. *Reihe, Bd.* 8. *S.* 350.

behaupteten von letzterem, dafs es sich durch Abdampfen in Schwefelzink und in trithionsaures Salz umsetze.

Ehe ich meine eignen Versuche über die Lösung des Zinks in schwefliger Säure anführe, bin ich genöthigt, einige Untersuchungen über Indigo zu erwähnen, deren Resultate mich zu einer, wie ich glaube, richtigen Erklärung der Erscheinungen, welche bei der Lösung des Zinks in schwefliger Säure stattfinden, geleitet haben.

Bekanntlich stellt man den sogenannten reducirten Indig aus dem blauen Indig durch eine Menge von reducirenden Stoffen dar, welche diese Reduction indessen nur bei Gegenwart von starken Basen, von Alkalien und von alkalischen Erden, bewirken. Berzelius giebt an, dafs ihm nur ein einziger Fall bekannt sey, in welcher die Reduction in einer sauren Flüssigkeit stattfinde [1]). Diefs geschieht, wenn man concentrirte Schwefelsäure mit dem drei- oder vierfachen Volum Alkohol mischt und mit dieser Mischung das Indigblau in einem bedeckten Gefäfse digerirt. Man erhält dann eine farblose Auflösung, welche von der Luft im Gefäfse blau wird, und sich so erhält, welche aber später mit Wasser verdünnt zuerst grün, und dann blau wird, wobei sich ein wenig wiederhergestelltes Indigblau niederschlägt, und die Flüssigkeit farblos wird.

Es ist mir geglückt, den blauen Indig auf eine andere Weise in einer sauren Lösung in den farblosen überzuführen. Wenn man Indig in Nordhäuser Schwefelsäure aufgelöst, diese Lösung mit vielem Wasser verdünnt, zur verdünnten intensiv blauen Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure und metallisches Zink hinzugefügt hat, so entfärbt sich die Lösung unter Wasserstoffgas-Entwicklung, und sie wird vollkommen farblos. Beim Zutritt der Luft wird sie nach und nach wieder blau. Auch durch Zusetzen von Chlorwasser wird sie blau, durch einen gröfsern Zusatz desselben natürlich entfärbt.

Berzelius giebt folgende reducirende Stoffe an, welche bei Gegenwart von starken Basen die Reduction des

1) Lehrbuch der Chemie 3. Aufl. Bd. 7, S. 204.

blauen Indigs bewirken können: Schwefligsaure und phosphorigsaure Salze, Phosphor, Schwefelcalcium, Schwefelantimon, mehrere Schwefelsalze, besonders Sulfarsenite, Salze von Zinnoxydul, Eisenoxydul und Manganoxydul, Feilspähne von Eisen, Zink, Zinn, Kaliumamalgam usw.

Dumas führt fast dieselben Substanzen an, welche den blauen Indig bei Gegenwart von starken Basen reduciren[1]). Es sind nach ihm schwefelsaures Eisenoxydul, Zinnchlorür, Schwefelarsenik; ferner Phosphor, die schwefligsauren und die phosphorigsauren Salze, Schwefelkalium und Schwefelcalcium. Aufser diesen bewirken noch Traubenzucker und andere Zuckerarten die Reduction bei Gegenwart starker Basen.

Nach meinen Erfahrungen indessen sind mehrere der angeführten Stoffe nicht im Stande die Reduction des blauen Indigs zu bewirken. Ich habe die Reduction nur durch folgende Stoffe bei Gegenwart von starken Basen (ätzendem Kali) bewirken können: Schwefelsaures Eisenoxydul und Manganoxydul, Auripigment, Realgar, Schwefelzinn, Phosphor, Schwefelkalium und Schwefelcalcium; ferner durch Zink und Eisen, aber doch besonders nur wenn zugleich ein Streifen von Platin oder von Kupfer hineingetaucht wird; und durch Zinn, bei dessen Anwendung diefs nicht nothwendig ist. Endlich bewirkt Traubenzucker und auch Rohrzucker die Reduction des Indigs bei Gegenwart von Alkalien.

Dagegen habe ich die Reduction des blauen Indigs *nicht* bewirken können: durch schwefligsaure und durch phosphorigsaure Salze bei Gegenwart von freiem Alkali. Eben so unwirksam fand ich unter gleichen Umständen die unterschwefligsauren Salze, sowohl wenn sie allein, als auch in Gemeinschaft mit schwefligsauren Salzen angewandt wurden.

In allen diesen Versuchen wandte ich Indig an, den ich im fein gepulverten Zustande mit Wasser zu einer Masse von der Consistenz einer Salbe angerieben hatte. Hiervon nahm ich etwas mit einem Glasstab, verdünnte dasselbe

1) *Traité de Chimie appliqués aux arts Bd.* 8, *S.* 13.

mit vielem Wasser zu einer intensiv blau gefärbten Flüssigkeit, in welcher der Indig sich sehr lange suspendirt erhält, und wandte dieselbe nach einem Zusatz von Kalihydrat an, wenn die Wirkung der reducirenden Stoffe geprüft werden sollte. Gewöhnlich wurden dieselben damit digerirt und bis zum Kochen erhitzt.

Wenn ich nun die Lösung des metallischen Zinks in schwefliger Säure mit dieser blauen Flüssigkeit unter Zusatz von Kalihydrat behandelte, so wurde der Indig durch dieselbe reducirt, aber nur, wenn die Lösung frisch bereitet war. Dieſs zeigt unwidersprechlich, daſs dieselbe nicht aus schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Zinkoxyd bestehen konnte. Wurde aber eine Lösung angewandt, die lange, mehrere Tage, aufbewahrt worden war, in welcher also die schweflige Säure lange mit dem Zink in Berührung gewesen war, und das Zink sich mit einem Ueberzug von schwefligsaurem Zinkoxyd bedeckt hatte, so konnte unter gleichen Umständen wie zuvor keine Reduction des Indigs bewirkt werden. Also erst durch längeres Stehen hatte sich schwefligsaures und unterschwefligsaures Zinkoxyd gebildet.

Wenn man metallisches Zink mit schwefliger Säure übergieſst, so wird die Flüssigkeit zuerst schwach gelblich; sie behält diese Farbe einige Zeit hindurch, und wird, wie schon oben bemerkt, erst nach einigen Tagen farblos. Dann endlich besteht sie aus schwefligsaurem und aus unterschwefligsaurem Zinkoxyd.

Nicht nur das verschiedene Verhalten gegen den blauen Indig unterscheidet die beiden Lösungen, die frisch bereitete und die alte, wesentlich von einander, sondern auch das Verhalten gegen andere Reagentien, namentlich gegen salpetersaures Silberoxyd. Ich werde im Folgenden die Lösung, die längere Zeit über dem Zink gestanden hatte, alte Lösung, im Gegensatze zu der frisch bereiteten, nennen.

Wird die Lösung des salpetersauren Silberoxyds zu der alten Lösung getröpfelt, und zwar so, daſs eine hinreichende Menge des Silbersalzes hinzugefügt wird, so erhält

man sogleich alle Reactionen der unterschwefligen Säure. Der entstehende Niederschlag ist erst weifs, wird schnell gelb, braun und endlich schwarz, und besteht dann aus Schwefelsilber, während Schwefelsäure sich gebildet hat. Durch gelindes Erwärmen wird der Niederschlag sogleich schwarz.

Fügt man das salpetersaure Silberoxyd zu der frischen Lösung, so erhält man sogleich einen tief schwarzen Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur.

Fügt man zu der alten Lösung eine nicht zu geringe Menge von Ammoniak und darauf salpetersaures Silberoxyd, so entsteht keine Veränderung und auch selbst durch längeres Kochen kann kein Niederschlag erzeugt werden. Verfährt man aber auf gleiche Weise mit der frischen Lösung, so entsteht sogleich ein schwarzer Niederschlag.

Es ist aber eine Eigenschaft der unterschwefligen Säure keine Veränderung, auch selbst nicht durch langes Kochen, durch salpetersaures Silberoxyd zu erleiden, wenn man die Salze derselben mit einer nicht zu geringen Menge von freiem Ammoniak versetzt hat.

Der schwarze Niederschlag, welcher in der ammoniakalischen frischen Lösung durch salpetersaures Silberoxyd entsteht, braucht nicht allein durch ein alkalisches Schwefelmetall zu entstehen. Es ist die von Wackenroder entdeckte Pentathionsäure, welche eine gleiche Eigenschaft zeigt.

Bereitet man diese Säure, indem man in eine Lösung von schwefliger Säure Schwefelwasserstoffgas leitet, so aber, dafs erstere noch etwas vorwaltet, so erhält man eine Flüssigkeit, welche durch suspendirten gelben Schwefel trübe ist. Es ist nicht möglich, den Schwefel durch Filtration von der Flüssigkeit zu trennen. Dieselbe giebt mit salpetersaurem Silberoxyd beim Zusatz von Ammoniak sogleich einen schwarzen Niederschlag, und nach einem Zusatz von Kalihydrat mit blauem Indig digerirt, reducirt sie denselben schnell.

Letzteren Erfolg, die Reduction des Indigs könnte man

dem Schwefelkalium zuschreiben, das nothwendig sich bilden mufs, wenn der in der Pentathionsäure suspendirte Schwefel mit Kalihydrat gekocht wird. Wenn man indessen die gelbliche milchige Flüssigkeit mit freiem Ammoniak versetzt, so wird der Schwefel weifs, setzt sich ab, und nach einigem Stehen kann die Flüssigkeit klar von demselben abfiltrirt werden. Eine solche ganz klare farblose Flüssigkeit giebt mit salpetersaurem Silberoxyd sogleich einen schwarzen Niederschlag, und reducirt bei Zusatz von Kalihydrat den blauen Indig schnell.

Wenn schweflige Säure daher mit metallischem Zink in Berührung kommt, so enthält die Lösung zuerst Pentathionsäure. Sie bildet sich, indem das Zink durch Hülfe der schwefligen Säure auf ähnliche Weise, wie diefs andere Säuren thun, das Wasser zersetzt und Zinkoxyd bildet, das sich mit schwefliger Säure verbindet. Der Wasserstoff aber zerlegt im *statu nascente* schweflige Säure, erzeugt Wasser, und Schwefelwasserstoff ($3H+SO^2 = 2HO+HS$). Der erzeugte Schwefelwasserstoff kann aber bei Gegenwart von freier schwefliger Säure nicht entweichen, er bildet mit derselben Wasser und Pentathionsäure, ($5HS+10SO^2 = 3S^5O^5+5HO$). Die Penthationsäure bleibt so lange in der Flüssigkeit unzersetzt, bis die freie schweflige Säure fast gänzlich verschwunden ist; dann aber zerfällt sie in Schwefelsäure (deren Gegenwart leicht in der Auflösung nachgewiesen werden kann) in unterschweflige Säure und in Schwefel, welcher letztere sich mit schwefligsaurem Zinkoxyd zu unterschwefligsaurem verbinden kann. So bilden sich aufser schwefligsaurem Zinkoxyd noch schwefelsaures und unterschwefligsaures Zinkoxyd, und diese drei Salze sind die Endproducte dieses merkwürdigen Processes.

VIII. *Untersuchungen über mehrere Erscheinungen bei der Lichtpolarisation; von Hrn. H. Fizeau.*

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III T. LXIII p.* 385.)

Erster Theil.

Seit langer Zeit hat man bemerkt, dafs, wenn man einen Lichtstrahl auffängt mit einem Spiegel, dessen Oberfläche statt vollkommen eben zu seyn mit feinen Furchen versehen ist, die Reflexion des Lichts an der gefurchten Fläche nicht mit derselben Einfachheit vor sich geht, wie an der ebenen. Man beobachtet zwar immer einen nach den bekannten Gesetzen regelmäfsig reflectirten Strahl, aber aufserdem eine beträchtliche Lichtmenge, zurückgestrahlt in verschiedenen Richtungen, die sich von der des regelmäfsig reflectirten Strahls sogar bedeutend entfernen können. Beispiele solcher Wirkungen sind die merkwürdigen Reflexe, welche man oft in den Künsten den Oberflächen verschiedener Metalle, wie Messing, Stahl usw. giebt, und bekanntlich erhält man diese Lichtspiele einfach, indem man einen mit Smirgel überzogenen Körper auf die Metallfläche drückt und immer in derselben Richtung hin und her führt, wo dann die eckigen und harten Theilchen bei ihrer Bewegung kleine Furchen oder parallele Striche in die Metallfläche einschneiden. Man mufs erstaunen über die Intensität der Lichtstrahlen, welche die solchergestalt polirten Flächen in anderen Richtungen als der der regelmäfsigen Reflexion zurückwerfen, und gemeiniglich pflegt man diesen Effect abzuleiten zugleich von den Reflexionen an den verschiedentlich geneigten Rändern der Furchen und von der Diffraction erzeugt durch ihre Gesammtheit, die als ein unregelmäfsiges Gitter betrachtet werden mufs, welches die von Fraunhofer an einfachen Gittern von verschiedenartiger Structur beobachteten Phänomene auf einmal und über einander gelagert giebt.

Als ich das unter diesen Umständen zurückgeworfene Licht in Bezug auf Polarisation studirte, beobachtete ich mehrere unvorhergesehene Erscheinungen, welche einem unserer gelehrten Kollegen, dem ich sie mittheilte, beachtenswerth erschienen, und, wie ich glaube, noch nicht beschrieben worden sind.

Mehrere Beobachter, unter Anderen Fraunhofer, Sir David Brewster und neuerlich die HH. Stokes, Holtzmann und Lorenz haben schon in dem von regelmäfsigen Gittern ausgesandten Licht gewisse Polarisationsphänomene bemerkt, aber diese Erscheinungen sind wohl verschieden von denen, welche ich beschreiben will.

Ich nehme an, man habe auf einer ebenen und vollkommen polirten Metallplatte, z. B. Silberplatte, mittelst einer sehr feinen Stahl- oder Diamantspitze einen geraden Strich gezogen, mit der Vorsicht, die Platte nur eben zu berühren und den Druck so zu mäfsigen, dafs der Strich immer zarter und zuletzt ganz unwahrnehmbar wird. Beleuchtet man nun die Platte in einer schiefen, ihre Oberfläche streifenden und gegen den Strich winkelrechten Richtung, so erscheint dieser leuchtend in allen Richtungen, die in der gemeinschaftlichen Ebene der Incidenz und Reflexion liegen; allein in seinen zarteren Theilen entzieht er sich wegen seiner ungemeinen Feinheit dem Gesicht. Bringt man nun die immer auf dieselbe Weise beleuchtete Platte unter das Mikroskop, so kann man den Strich viel weiter nach seinem feineren Ende hin wahrnehmen, in dem Maafse mehr als man stärkere Linsen anwendet.

Stellt man unter diesen Umständen, wo die Beobachtung senkrecht gegen die Platte geschieht, ein doppelbrechendes Prisma zwischen das Auge und das Ocular des Mikroskopes, so erkennt man durch die ungleiche Intensität der beiden vom Prisma erzeugten Bilder, das dafs von dem hellen Strich ausgehende Licht offenbar polarisirt ist, besonders in dem zarteren Theile am Ende der Lichtlinie, und die Polarisationsebene ist parallel der Richtung der Linie.

Striche, die auf verschiedene Weise gezogen sind, geben bei der Beobachtung immer dasselbe Resultat, so bald die Striche fein genug sind.

Ueberdiefs bemerkt man, dafs die Polarisationsebene, welche dem Strich an seinem feinsten Ende immer parallel ist, an gewissen Stellen, wo er breiter ist, insgemein winkelrecht gegen ihn liegt; endlich, dafs an Stellen von noch gröfserer Breite das Licht nicht mehr merklich polarisirt ist.

Verändert man den Winkel, unter welchem das Licht zur Platte gelangt, so wie auch die Richtung, in welcher man den leuchtenden Strich beobachtet, was innerhalb gewisser durch die Form des Mikroskops bedingter Gränzen geschieht, indem man die Platte verschiedentlich neigt und die Lichtquelle verschiebt, so gewahrt man bei den Phänomenen gewisse Eigenthümlichkeiten, deren hauptsächlichsten folgende sind.

Beobachtet man, wie im vorherigen Falle, die Platte senkrecht, beleuchtet sie aber in einer weniger schiefen Richtung, indem man die Lichtquelle dem Ocular allmählich nähert, so nimmt die Intensität der Polarisation rasch ab und wird bald unmerklich.

Beleuchtet man die Platte senkrecht und beobachtet sie in einer sehr schiefen, aber immer gegen die Richtung des hellen Strichs, winkelrechten Richtung, was der ersteren Anordnung entgegengesetzt ist, so bleiben die Erscheinungen nahezu dieselben und das feinste Ende zeigt noch eine der Richtung des Striches parallele Polarisation.

Läfst man die Platte in derselben Lage, hebt aber die Lichtquelle, indem man sie dem Oculare möglicht nähert, so wird die Platte schief beleuchtet und auch schief beobachtet, in einer Richtung, die der der Beleuchtung sehr nahe kommt. In diesem Falle ist die Polarisation des hellen Strichs viel intensiver und der Strich ist nicht blofs am feinsten Ende parallel seiner Richtung polarisirt, sondern auch an den breiteren Theilen, die vorhin entgegengesetzte Polarisation hatten, ja sogar an einem Theile des noch breiten Stücks, wo das Licht vorhin unpolarisirt blieb.

Nachdem bei einzelnen Strichen auf Silber das Daseyn eines so ausgeprägten Polarisationsvermögens nachgewiesen worden, liefs sich voraussehen, dafs diese Eigenschaft sich auch zeigen werde bei Beobachtung der unzähligen Striche, die auf Metallen entstehen, wenn man auf deren Oberfläche einen Körper, der mit einer sehr harten und sehr feingepulverten Substanz überzogen ist, herumführt; und da in diesem Falle die grofse Zahl der hellen Linien den schwachen Glanz der einzelnen aufwiegen mufs, so konnte man erwarten, dafs die Erscheinungen direct, ohne Hülfe des Mikroskops, sichtbar werden würden.

Ich zog daher auf einer Silberfläche einen gefurchten Streifen von 2 Ctm. Breite, mittelst eines Korkstücks, das mit sehr feinem Smirgel überzogen war[1]) und an einem Lineale geradlinig fortgeführt ward. Der so erhaltene gefurchte Streifen zeigte in der That glänzende Reflexe, welche, wegen der Intensität des Lichts, schon dem bloſsen Auge und in der auffallendsten Weise die Polarisationserscheinungen darboten, welche vorhin an einzelnen Strichen beobachtet wurden.

Bringt man den gefurchten Streifen unter das Mikroskop und beleuchtet ihn schief, so gewahrt man unzählige helle Linien von sehr verschiedenem Glanz und von mannichfaltigen Farben, die ohne Zweifel von hinzutretenden Interferenz- und Diffractionsphänomenen herrühren; fast alle diese Linien sind der Länge nach in verschiedenen Graden polarisirt und einige, gewöhnlich stärkere, zeigen die entgegengesetzte Polarisation.

Statt dem gefurchten Streifen eine geradlinige Form zu geben, kann man ihn auch nach einem Kreisbogen z. B. von 50 Ctm. Radius ziehen; alsdann braucht man die Platte nur horizontal zu legen und durch eine Kerze zu beleuch-

1) Der Smirgel No. 40 der Optiker ist sehr geeignet zu diesen Versuchen; ich habe mich überzeugt, dafs der mittlere Durchmesser der Körner etwa $\frac{1}{200}$ Millim. ist. Der Smirgel No. 20, der gewöhnliche Tripel und das englische Roth können ebenfalls mit Erfolg angewandt werden.

ten, die etwas über dem Mittelpunkt des Kreises und in einem wenig von dessen Radius verschiedenen Abstand von dem Streifen aufgestellt ist. Es ist gut der Flamme eine solche Höhe zu geben, dafs ihr Licht unter einem Winkel von 60° bis 80°, gezählt von der Normalfläche, auf die Platte fällt. Stellt man hierauf das Auge hinter die Kerze etwas zur Seite und schützt es durch einen kleinen Schirm vor dem directen Licht der benachbarten Flamme, so gewahrt man den gefurchten Streifen erleuchtet nach dem ganzen von ihm beschriebenen Bogen und man kann das von ihm reflectirte Licht direct mit einem Zerleger beobachten, der es wechselweis auslöscht oder erglänzen läfst.

Uebrigens scheinen diese Polarisationseffecte nicht von der Natur des Metalls der Platte bedingt zu werden. Statt des Silbers nahm ich Gold, Platin, Kupfer, Stahl, Messing, Spiegelmetall, Aluminium, Zinn, usw. und alle diese Metalle, zweckmäfsig gefurcht, zeigten die nämlichen Erscheinungen ohne merkliche Unterschiede, es sey denn in Bezug auf die Färbung des durch Reflex polarisirten Lichts.

Die an sich weniger gefärbten Metalle geben gelbe Reflexe, die bei streifender Richtung bronzfarben werden, während bei den Metallen, die eine sehr hervorstechende eigene Farbe haben, diese eigene Farbe gewöhnlich in den Reflexen vorwaltet und bisweilen ungemein erhöht ist, wie man beim Gold und Kupfer beobachten kann.

Ich mufs hier bemerken, dafs mit Silber, Kupfer und einigen anderen Metallen die gefurchten Streifen besonders glänzend sind, gleich nachdem sie gezogen worden, dafs sie aber nach einigen Tagen sich vermöge der in der Luft vorhandenen Dünste, die sich mit dem Metall verbinden, von selbst verändern. Gold und Platin sind natürlich frei von diesem Uebelstande.

Andere Substanzen als Metalle zeigen auch Phänomene dieser Art; allein die Reflexe sind bei ihnen so wenig leuchtend, dafs die Beobachtung häufig unsicher wird. Indefs konnte doch die den Furchen parallele Polarisation auf einer Platte von Eisenglanz und einer von Obsidian, die beide

ich der Güte des Hrn. Sénarmont verdanke, deutlich wahrgenommen werden.

Endlich wurden die auf Silber und Kupfer gezogenen Furchen in schwarzem Wachs, Gummilack und selbst galvanoplastischem Kupfer abgeformt, und allemal zeigten die Abdrücke fast dieselben Erscheinungen wie die direct gefurchten Flächen.

Von den mannichfaltigen Versuchen, welchen ich diese Art Phänomene unterwarf, will ich noch derjenigen erwähnen, wo ein gefurchtes Metall, welches durch Reflex die den Furchen parallele Polarisation deutlich gab, mit Firnifs überzogen ward; dann war die Polarisation kaum merklich, was sich am natürlichsten zu erklären scheint durch eine veränderte Richtung der Strahlen in Folge der durch den Firnifs bewirkten Refraction, welche verhindert, dafs der einfallende und der reflectirte Strahl die zu der in Rede stehenden Polarisation erforderlichen Winkel mit der Oberfläche des Metalles bilden. In der That klebt man mit Firnifs, Terpenthin oder Canadabalsam verschiedentlich geschnittene Gläser auf eine geritzte Fläche, so sieht man die Polarisation inmitten dieser brechenderen Substanzen wiedererscheinen, sobald die Richtungen der Strahlen diejenigen sind, bei welchen das Phänomen in der Luft entsteht. Nun weifs man, dafs die meisten der aus Messing, Kupfer oder Bronze verfertigten Instrumente, denen man durch Polirung glänzende Reflexe zu geben pflegt, gewöhnlich mit Firnifs überzogen sind, um den Metallglanz zu conserviren; man darf sich daher nicht wundern, wenn diese oft so glänzenden Reflexe keine merkliche Polarisation darbieten. Wenn diese Oberflächen nicht gefirnifst wären und wenn man bei ihrer Abschleifung nicht zu grobe Substanzen angewendet hätte, würde man die bezeichneten Phänomene beständig beobachten.

Bis hierher war nicht die Rede von dem, was in Richtung der regelmäfsigen Reflexion an einem gefurchten Spiegel vorgehe; in dieser Richtung ist auch die Beobachtung nicht so leicht, weil die Strahlen, welche die Furchen treffen,

sich gemengt finden mit denen, welche an den ebenen Theilen des Spiegels reflectirt werden. Indefs wenn man einzelne und gehörig beleuchtete Linien unter dem Mikroskop betrachtet, so kann man mit Sicherheit eine merkliche Polarisation nachweisen, welche an Intensität nicht sehr mit dem Reflexionswinkel variirt; allein merkwürdigerweise ist die Richtung der Polarisation entgegengesetzt derjenigen, welche in den Reflexen vorwaltet; die Polarisationsebene liegt nämlich dann winkelrecht gegen die Richtung der auf dem Spiegel gezogenen Linien. Dieselbe Thatsache läfst sich auch nachweisen, wenn man mit einem Zerleger direct auf eine gefurchte Fläche hinschaut. Um das Phänomen in diesem Falle recht merklich zu machen, ist es gut auf einer Silberplatte zwei sich rechtwinklich kreuzende gefurchte Streifen zu ziehen und die reflectirten Strahlen fast lothrecht zu beobachten, dabei als Lichtquelle eine gleichmäfsig beleuchtete weifse Fläche nehmend. Da in beiden Streifen die Richtung der Furchen rechtwinklich auf einander ist und jeder Streifen eine auf seiner Richtung winkelrechte Polarisation giebt, so folgt, dafs die beiden Streifen Polarisationen von entgegengesetztem Sinne geben und dafs das Phänomen durch den Contrast mehr hervortritt.

Von schiefen Incidenzen bis zur lothrechten beobachtet man ohne grofse Unterschiede einen gleichen Effect, wie auch das Azimut der Richtung der Striche seyn möge, und immer besitzt der regelmäfsig polarisirte Strahl eine partielle Polarisation, die auf der Richtung der Furchen fast winkelrecht ist.

Das Phänomen wird auch noch sehr sichtbar gemacht, wenn man mittelst der Drehbank auf einer polirten Platte einen Raum von einigen Centimetern furcht. Der concentrisch gefurchte Raum, mit einem Zerleger betrachtet, zeigt zwei dunkle Büschel, die mit den von Hrn. Haidinger entdeckten Büscheln einige Aehnlichkeit haben.

Man kann ferner das Phänomen noch sichtbar machen, wenn man zwei Spiegel auf ihrer ganzen Fläche gleichförmig furcht, dieselben parallel einander gegenüberstellt

und zwischen ihnen das Licht mehrfach reflectiren läfst. Bei jeder Reflexion wird eine neue Lichtmenge polarisirt, so dafs nach mehreren Reflexionen unter einem Winkel, welcher auch möglichst der Normalen nahe seyn kann, die polarisirte Lichtmenge ganz vorherrschend wird.

Diese Polarisation des regelmäfsig reflectirten Strahls beobachtet man übrigens bei verschiedenen Metallen ohne merkliche Verschiedenheiten. Metalle, welche, wie Gold und Silber, für die gewöhnliche Polarisation die wenigst activen sind, geben fast dieselben Effecte, wie diejenigen, welche am meisten polarisiren, wie Platin und Zink. Dieses Resultat scheint die Idee zu entfernen, dafs diese Effecte durch eine partielle Polarisation vermöge Reflexionen an den Wänden der Furchen erklärt werden können, zu deren Annahme ich natürlich anfangs geführt ward. Der Effect dieser Reflexionen scheint nicht in allen Fällen der vorherrschende zu seyn.

Um einen Schritt weiter in dem Studium dieser Erscheinungen zu thun, mufste man suchen, sich Kenntnifs zu verschaffen von den Dimensionen der kleinen Furchen, die so sonderbare Eigenschaften besitzen. Zu dem Ende nahm ich meine Zuflucht zu den sehr dünnen Silberschichten, welche sich aus gewissen chemischen Lösungen auf Glas ablagern, und nicht allein die Zinnamalgame für Spiegelbelegungen ersetzen können, sondern auch von Hrn. Foucault mit Erfolg zur Construction neuer (Reflexions) Teleskope angewandt worden sind.

Ein erstes Spiegelglas (*A*), bekleidet mit einer sehr dünnen aber dennoch vollkommen undurchsichtigen Silberschicht, wurde durch einen mit Smirgel überzogenen Kork auf einen schmalen Streifen gefurcht. Dieser Streif zeigte, wie gewöhnlich, die seiner Richtung parallele Polarisation beim Reflex und die winkelrechte Polarisation bei regelmäfsiger Reflexion. Als ich nun den Zustand der gefurchten Schicht bei Beleuchtung durch Transmission unter dem Mikroskop untersuchte, konnte ich erkennen, dafs die Furchen im Allgemeinen nicht die ganze Dicke der Silberschicht er-

reicht hatten; nur einige stärkere waren in diesem Falle und schienen zufällig.

Um die Dicke der Silberschicht zu ermitteln, legte ich ein Stückchen Iod auf ihre Oberfläche und liefs es rings um sich, vermöge seiner Verdunstung, Farbenringe von Iodsilber bilden, bis der vom Iod eingenommene Punkt ganz durchsichtig geworden, wo dann die Silberschicht in diesem Punkt, ihrer ganzen Dicke nach, in Iodsilber verwandelt seyn mufste. Von dem Punkt an, wo die Ioddämpfe das Silber nicht mehr erreicht hatten, bis zu dem, wo sie es ganz in Iodsilber verwandelt hatten, gab es eine Reihe von Farbenringen, die, mit Weifs anfangend und bei Betrachtung durch ein rothes Glas gezählt, sich zu neun an der Zahl ergaben. Die Reihe schlofs gegen die Mitte des neunten hellen Ringes. Da der Brechungsindex des Iodsilbers (hergeleitet aus dem gleich 66° gefundenen Polarisationswinkel) gleich 2,246 ist, so giebt der neunte helle Ring für die Dicke des Iodsilbers $\frac{1}{333}$ Millim. Dicke, Zusammensatz und Dichte des Iodürs bekannt, liefs sich die entsprechende Dicke der Silberschicht berechnen; man fand sonach $= \frac{1}{3400}$ Mm. für die Dicke dieser Schicht auf dem Glase (*A*).

Ein zweites Spiegelglas (*B*) wurde mit Blattsilber belegt; diefs war, wie die vorige Schicht, undurchsichtig, jedoch nur für Strahlen von mäfsiger Intensität, denn direct durch dasselbe gegen die Sonne geschaut, erschien diese ihrer Strahlen beraubt und in einer sehr reichen blauen Farbe. Ich habe mich überzeugt, dafs dieses Blattsilber etwas Gold enthielt.

Man versuchte diese Schicht, wie vorhin, mit Smirgel zu ritzen, allein sie war zu ungleich und haftete zu wenig am Glase; man gelangte nur zu einigem Resultat als man sie mit trockner Baumwolle rieb; dann gab die Fläche recht deutlich polarisirte Reflexe. Unter dem Mikroskop betrachtet, erschien sie nach allen Richtungen zerrissen, so dafs sich nichts aus diesem Versuche schliefsen liefs. Indefs um die anderen Resultate zu controliren, bestimmte ich ihre Dicke durch Bildung von Iodringen; diese gingen bis zur

Mitte des vierten hellen Ringes, jenseits desselben war die Schicht vollkommen durchsichtig und gelb. Daraus schlofs ich, wie vorhin, dafs die Silberschicht nicht über die Dicke $\frac{1}{3000}$ Millim. hinausginge. Diese ungemeine Dünnheit des Blattsilbers stimmt ziemlich gut mit der des zu Vergoldung dienenden Blattgoldes. Dieses ist bekanntlich mit grüner Farbe durchsichtig und hat eine mittlere Dicke von ungefähr $\frac{1}{10000}$ Millim., wovon ich mich durch Wägung bekannter Flächen überzeugt habe (drei Proben gaben mir: $0^{mm},000108$, $0^{mm},000095$ und $1^{mm},000091$).

Kehren wir zu den durch chemischen Niederschlag mit Silber überzogenen Gläsern zurück. Ich erhielt eins (*C*), das mit einer dünneren Schicht überzogen war, wie es die gröfsere Durchsichtigkeit bewies; das durchgelassene Licht ist graublau, das zurückgeworfene gelblich weifs, mit der Besonderheit, dafs es gegen den Winkel des Polarisationsmaximums hin plötzlich schön blau wird bei dem winkelrecht auf der Reflexionsebene polarisirten Licht. Die auf dieser Fläche gebildeten Iodringe hören auf bei der Mitte des zweiten hellen Rings, jenseits dessen die Durchsichtigkeit vollkommen ist. Daraus schlofs ich für die Dicke der Silberschicht auf $\frac{1}{27200}$ Millim. Diese Schicht, wie vorhin mit Smirgel geritzt, gab sehr deutlich polarisirte Reflexe. Unter dem Mikroskop konnte man sich überzeugen, dafs eine sehr grofse Zahl der Furchen durch und durch ging, allein eine noch gröfsere Anzahl that es nicht und hatte also eine geringere Tiefe als $\frac{1}{27200}$ Millim. Ueberdiefs liefs sich nachweisen, dafs alle Furchen, welche schief beleuchtet, die parallele Polarisation zeigten, zu dieser zweiten Categorie gehörten.

Eine letzte Silberschicht (*D*) endlich schien dünner als alle übrigen zu seyn; sie war für durchgehendes Licht noch durchgänglicher als die vorige und das reflectirte Licht zeigte dieselben Besonderheiten noch vorherrschender. Geritzt, wie die vorigen, zeigte sie schwächere Reflexe, aber doch recht merkliche und stets in derselben Weise polarisirte. Mit dem Mikroskop konnte man darthun, dafs die Zahl

der durch und durch gehenden Furchen viel gröfser war, und, wie bei der vorigen Schicht, erkannte man, dafs alle die Furchen, welche polarisirte Reflexe gaben, die Silberschicht nicht durchdrangen, und folglich eine Tiefe geringer als $\frac{1}{5447}$ Millim. hatten. Diefs war nämlich die Dicke des Silbers, hergeleitet aus den auf dasselbe gebildeten Iodürringen, welche nicht die Mitte des ersten dunklen Ringes überstiegen.

Die Gesammtheit der Resultate, welche ich eben auseinander gesetzt habe, führt natürlich zu der Vermuthung, dafs das Licht beim Durchgange durch sehr feine Spalten Effecte derselben Ordnung erleide. In der That zeigen auch die Versuche, welche ich am Schlusse dieser Abhandlung beibringen werde, dafs dem so ist, und dafs dann Phänomene entstehen, die dem vorstehenden recht merklich verwandt sind.

Zur Anstellung von Interferenz- und Diffractionsversuchen hat man bekanntlich kleine Apparate construirt, die sich in allen physikalischen Kabinetten befinden, nämlich Spalten, gebildet aus dünnen Schneiden mit geradlinigen und parallelen Rändern, die einander aus einem Abstande von einigen Millimetern bis zum Contact genähert werden können. Wenn man ein Lichtbündel durch eine solche Spalte gehen läfst, nachdem man sie so verengt hat, dafs sie nur eine Spur von Licht durchläfst, so findet man stets die ausfahrenden Strahlen merklich polarisirt, in einer Ebene winkelrecht auf der Richtung der Spalte, und diese Polarisation ist um so stärker, je mehr die Ränder der Spalte einander genähert worden sind.

Nimmt man sehr intensives Licht und gebraucht das Mikroskop, so kann man bei noch viel feineren Oeffnungen beobachten, und wenn man einen der Ränder gegen den anderen neigt, kann man im Felde des Mikroskops eine Oeffnung erhalten, die durch unmerkliche Stufen bis zum Contact der beiden Ränder abnimmt. In diesem Fall sind nun die letzten Lichtportionen, die noch hindurch gehen, fast total polarisirt, in einer Ebene winkelrecht auf der Richtung der Spalte.

Anfangs schrieb ich (*on*) diese Erscheinung wiederholten Reflexionen der Strahlen zwischen den beiden benachbarten Rändern zu, da solche Reflexionen nothwendig einige Polarisationseffecte bewirken müssen; allein man wird sehen, dafs es Thatsachen giebt, die mit dieser Erklärung wenig übereinstimmen.

Die ersten Versuche wurden mit einer Spalte gemacht, deren Ränder aus Messing bestanden; man ersetzte dieses Metall durch Stahl, Kupfer und zuletzt Silber. Die Erscheinung wurde wenig abgeändert und in einer Weise, die mit der jedem dieser Metalle eigenen polarisirenden Eigenschaft wenig übereinstimmte. Silber z. B., welches für sich so wenig polarisirt, polarisirt fast total, wenn es die Ränder einer sehr feinen Spalte bildet.

Ueberdiefs ist das Phänomen noch da, wenn man die Dicke der Ränder auf scharfe Schneiden reducirt, und es wird dann schwer zu begreifen, wie die Reflexionen sich so vervielfältigen können, dafs daraus die beobachtete Polarisation entsteht.

Die mannichfaltigsten Körper, zu einer engen Spalte vorgerichtet, geben dieselbe Erscheinung, sobald die Ränder wohl polirt sind. Flint- und Kronglas, Obsidian, Elfenbein, Flufsspath zeigen in dieser Beziehung keine recht charakteristischen Unterschiede.

Nachdem bemerkt worden, dafs die Ränder der Spalte recht polirt und blank seyn mufsten, was mit der Idee einer Polarisation durch vielfache Reflexionen übereinstimmte, unterdrückte ich diese Polarisationsursache möglichst vollständig, indem ich die beiden Ränder der Spalte mit Kienrufs überzog. Wirklich war nun das Polarisationsphänomen ganz verschwunden, und ich ward somit auf die Idee von vielfachen Reflexionen als Ursache dieser Erscheinungen zurückgeführt; allein, was sogleich von ihr entfernte, war der Umstand, dafs, wenn man auch nur an einem der Ränder die Politur wiederherstellte und den anderen mit Kienrufs überzogen liefs, die Polarisation von Neuem und zwar sehr deutlich auftrat. Wie wären aber in diesem Falle

vielfache Reflexionen denkbar? Dieser Versuch, nebst mehreren der vorigen, scheint also anzudeuten, dafs hier eine eigenthümliche Polarisationsweise stattfindet.

Ich glaubte, dafs es zur Aufklärung dieses Gegenstandes dienen würde, wenn ich unter solchen Umständen beobachtete, dafs das Licht nur totale Reflexionen an den Rändern der Spalte erlitte, da solche Reflexionen, selbst die vielfältigsten, keine polarisirende Wirkung auf das natürliche Licht ausüben.

Nach einigen in verschiedener Weise angestellten unfruchtbaren Versuchen fand ich nichts besseres als dafs ich eine in einer engen Röhre gebildete Seifenblase in ihrem Durchschnitt zu beobachten suchte. In solchem Falle nimmt nämlich die Seifenblase eine in der Mitte sehr dünne flüssige Haut an, die von zwei entgegengestzten concaven Menisken begränzt ist; sie bildet natürlich eine auf der Axe der Röhre winkelrechte Scheidewand. Wenn diese Röhre unter das Mikroskop gebracht und durch Transmission gehörig beleuchtet wird, unterscheidet man leicht, durch die Wände der Röhren hin, eine helle Linie, gebildet von dem Licht, welches die flüssige Haut der Blase durchdrungen hat, entweder direct oder nach Reflexionen, die nur totale an den Wänden der Röhren seyn können.

Nun fand ich (*on*), dafs, wenn die Blase ein wenig dick ist, das Licht der hellen Linie durchaus keine Polarisation besitzt, dafs dagegen, wenn die Blase so dünn ist, um durch Reflexion die Farben der ersten Ringe zu geben, die helle Linie stets eine partielle Polarisation erkennen läfst, deren Ebene noch winkelrecht ist auf den beiden flüssigen Rändern, welche die leuchtende Linie begränzen. Diese Beobachtung wurde so wiederholt und abgeändert, dafs kein Zweifel an ihrer Richtigkeit übrig blieb.

Endlich untersuchte ich (*on*) in gleicher Beziehung sehr feine Spalten, die in den vorhin erwähnten äufserst dünnen Gold- und Silberschichten ausgeschnitten waren.

Die Goldblätter wurden zuvor unter dem Mikroskop untersucht; beleuchtet durch Transmission zeigten sie immer

Risse und unzählige Spalten, die meistens nichts besonderes darboten; allein in einigen Blättern, besonders in ihren dickeren Theilen, fanden sich natürliche Spalten von auſserordentlicher Dünnheit, gewiſs unter $\frac{1}{2000}$ Millimet. im Durchmesser, welche hübsch polarisirten, besonders an ihren noch feineren Enden. Der Sinn der Polarisation war wieder rechtwinklich auf der Länge. Die polarisirenden Spalten sind bei den Goldblättchen ziemlich selten; niemals habe ich sie in den dünnsten, sehr durchsichtigen Theilen angetroffen, sondern nur in den dickeren, fast opaken, deren Dicke nicht sehr von $\frac{1}{3000}$ Mllm. verschieden seyn kann. Diese Eigenthümlichkeit scheint anzudeuten, daſs das Phänomen nur in Schichten von einer gewissen Dicke auftritt und unterhalb dieser unmerklich wird.

Zu derselben Folgerung wird man geführt, wenn man die schon betrachteten dünnen Silberschichten beobachtet. Wirklich zeigten die äuſserst dünnen und durchscheinenden Schichten (*C*) und (*D*), selbst in den feinsten Spalten, keine merkliche Polarisation, während die etwas dickere und opake Schicht (*A*), deren Dicke zu $\frac{1}{3400}$ Mllm. gefunden wurde, das Phänomen in merkwürdiger Weise und mit einigen sonderbaren Eigenthümlichkeiten entwickelt darbot. Von Hunderten von Linien unter den feinsten derjenigen, welche die ganze Dicke des Silbers durchsetzten, polarisirten die einen partiell, die anderen fast total, und die Polarisationsebene war immer winkelrecht auf ihrer Richtung. Bei Anwendung von Sonnenlicht beobachtete man überdieſs sehr mannigfaltige Färbungsphänomene, welche mit der Polarisation in Beziehung zu stehen schienen, denn betrachtete man die polarisirten Linien mit einem doppelt-brechenden Prisma, so zeigten die beiden Bilder in gewissen Fällen complementare Farben.

Die hauptsächlichsten der von mir nachgewiesenen Thatsachen in Betreff der Polarisations-Erscheinungen:

1) Bei Reflexen von geritzten Metallflächen
2) Bei den von solchen Flächen regelmäſsig reflectirten Strahlen

3) Bei dem von sehr engen Spalten ausgehenden Lichte glaube ich nun beigebracht zu haben; ich bitte die Akademie mich hiemit einstweilen begnügen zu dürfen, ohne zu versuchen, die Erscheinung durch eine Erklärung zu verknüpfen, welche sicher nur streitig und verfrüht seyn würde.

(Schluſs im nächsten Heft.)

IX. *Ueber das Licht des in der Luft verbrennenden Natriums; von Hrn. H. Fizeau.*

(*Compt. rend. T. LIV, p.* 493.)

Seit langer Zeit kennt man die monochromatische Lampe Sir David Brewster's, gegründet auf die von demselben entdeckte sonderbare Eigenschaft des Kochsalzes, daſs es der Alkoholflamme eine gelbe Farbe ertheilt, die durch Aussendung fast einfacher Lichtstrahlen entsteht; die Wellenlänge dieses Lichtes ist von Hrn. Babinet und Hrn. Delezenne als nahe gleich erkannt derjenigen der Region, welche im Sonnenspectrum die Fraunhofer'sche Linie *D* einnimmt. Diese merkwürdige Quelle sehr einfachen Lichtes ist oft angewandt bei optischen Untersuchungen, bei denen ein Gemenge von Strahlen verschiedener Farbe und Wellenlänge insgemein eine groſse Complication der Erscheinungen herbeiführt, und sie würde noch häufiger im Gebrauche seyn, wenn sie ein intensiveres Licht lieferte.

Den neueren Untersuchungen der HH. Kirchhoff und Bunsen zufolge, verdankt die monochromatische Lampe ihre Eigenschaft der Gegenwart von Natrium, dessen sämmtliche Verbindungen als Dampf in den Flammen verbreitet zu der Erscheinung Anlaſs geben, daſs gelbes Licht entsteht, welches bei prismatischer Analyse genau die Linie *D* des Sonnenspectrums überdeckt. Diese Herren haben überdieſs

gezeigt, dafs die Intensität dieses Lichtes viel gröfser wird, wenn man ein Kügelchen von geschmolzenem Kochsalz an einem Platindraht in einer Flamme aufhängt.

Wie man sieht, begnüge ich mich hier, von den zahlreichen und wichtigen Resultaten der Arbeit der HH. Kirchhoff und Bunsen nur einige anzuführen, die mit meinem Gegenstande in Beziehung stehen.

Eine andere Modification, welche ich hier nur andeuten kann, in meiner demnächstigen Arbeit aber beschreiben werde, gestattet eine monochromatische Lampe zu erhalten, die ein noch weit einfacheres Licht liefert, mit welchem man also mehre wichtige Beobachtungen machen kann, die bei einem Gemenge verschiedener Strahlen bisher unmöglich waren. Beispielshalber erwähne ich, dafs das Phänomen der Newton'schen Ringe sich mit diesem sehr einfachen Lichte durch lothrechte Reflexion an zwei Gläsern beobachten liefs, die für dergleichen Phänomene sehr dick waren, weil sie bis zu der Dicke $10^{mm},058$ gingen, was einem Ringe der 52193sten Ordnung entspricht.

Unglücklicherweise ist das Licht, welches so rein ist, dafs es diese Effecte giebt, noch weniger intensiv als dasjenige, welches man mit einem geschmolzenen Kochsalzkügelchen oder mit der mit Kochsalz gesättigten Alkoholflamme bekommt. Indem ich suchte dem Intensitätsmangel dieser Lichtquelle abzuhelfen, verfiel ich unter anderem darauf, Natrium an der Luft zu verbrennen. Man weifs, mit welcher Heftigkeit der Sauerstoff sich dann mit dem Metall verbindet und von welcher aufserordentlichen Wärme- und Licht-Entwicklung die Bildung des Natrons begleitet ist.

Das sonach erzeugte sehr glänzende Licht wurde verschiedenen Proben unterworfen, bei welchen Interferenz-Effecte entstehen mufsten; es gab Resultate ganz verschieden von denen anderer Flammen, in welchen sich die Gegenwart des Natriums sehr constant durch Aussendung von gelbem Licht verräth, welches, im Spectrum beobachtet, den Doppelstrich *D* hell auf dunklem Grunde und sehr leuchtend darbietet.

Die beobachteten Effecte stimmen nicht mit der Annahme, die am wahrscheinlichsten scheint, dafs in der Natriumflamme eine grofse Entwicklung der Linie *D* stattfinde; denn als ich dieses Licht, um seine Zusammensetzung genau zu kennen, der prismatischen Analyse unterwarf, fand ich zu meinem Erstaunen, dafs das Spectrum continuirlich war vom Roth bis zum Violett, mit Ausnahme des Doppelstriches *D*, welcher dunkelschwarz und wie sammtartig aus dem hellen Grund des Spectrums hervortrat.

Es ist genau die umgekehrte Erscheinung von der, welche die übrigen Flammen geben, in denen Natrium vorhanden ist. Bei diesem nämlich fehlen alle Strahlen des Spectrums, mit Ausnahme derer, welche den Strich *D* bilden. Beim verbrennenden Natrium sind alle Strahlen des Spectrums sehr hell, mit Ausnahme der des Strichs *D*, die ganz zu fehlen scheinen.

Ich füge hinzu, dafs dieses Phänomen nur entsteht, wenn die Verbrennung lebhaft ist. Bei anfangender Verbrennung ist der Strich *D* hell auf dunklem Grund; wird die Verbrennung lebhafter, so schwächt sich der Strich *D* und diefs- und jenseits desselben erscheinen intensive Strahlen, die anfangs nicht die benachbarten Partien überschreiten, aber sich rasch über die ganze Ausdehnung des Spectrums mit den gewöhnlichen Farben verbreiten, sobald das Natrium in vollem Feuer ist; es fehlen dann nur die Strahlen des Doppelstrichs *D*, welcher intensiv schwarz hervortritt, d. h. mit demselben Ansehen wie im Spectrum des Sonnenlichts.

Bekanntlich haben die HH. Kirchhoff und Bunsen, in Folge einer wichtigen Beobachtung des Hrn. Foucault, mittelst der absorbirenden Eigenschaften der Flammen sonderbare Umkehrungen bei den Strichen des Spectrums hervorgebracht, und diese Erscheinungen, verknüpft mit einem gründlichen Studium der Spectren von Flammen, in welche verschiedene einfache und zusammengesetzte Körper gebracht worden, haben der Wissenschaft schon glänzende und fruchtbare Ergebnisse geliefert und versprechen deren noch

mehre. Vergebens versuchte ich, die beim verbrennenden Natrium beobachtete Erscheinung in einer plausiblen Weise auf die oben erwähnten Absorptions-Phänomene zurückzuführen[1]). Ich füge hinzu, dafs einige andere Beobachtungen, die ich neuerdings in der Normalschule gemeinschaftlich mit Hrn. H. Sainte-Claire-Deville und dessen Zöglingen anstellte, und wobei Metalle wie Kalium von seltener Reinheit, Lithium, Magnesium und Zink, theils für sich, theils mit Natrium gemischt, verbrannt wurden, gleichfalls darin übereinstimmten, diese beiden Arten von Erscheinungen nicht als von gleicher Natur betrachten zu lassen. Keines dieser Metalle gab übrigens Effecte, die den beschriebenen entsprachen.

X. *Von dem Daseyn eines neuen Metalls, des Thalliums; von Hrn. A. Lamy.*

(*Compt. rend. T. LIV, p.* 1255.)

Als ich vor drei Monaten mit dem Apparat der HH. Kirchhoff und Bunsen für Spectralanalysen eine Probe Selen untersuchte, die mein Schwager, Hr. Fiedr. Kuhlmann aus dem Schlamm von Bleikammern, in denen man Schwefelsäure aus Schwefelkies bereitet, gewonnen hatte, gewahrte ich einen scharf abgeschnittenen Strich, der mir bei keinem der vielen einfachen und zusammengesetzten Mineralien, die ich studirt hatte, vorgekommen war. Ich wufste damals nicht, dafs ein englischer Chemiker, Hr. W. Crookes, nicht allein denselben grünen Strich unter fast analogen Umständen entdeckt, sondern auch dem neuen Element den Namen *Thallium* gegeben hatte, hergeleitet vom Griechischen θαλλος oder dem Lateinischen *thallus*, das häufig zur Bezeichnung der reichen Farbe einer jungen und kräftigen Vegetation angewandt worden ist. Mit gro-

1) Kirchhoff, der auch diese Erscheinung beobachtete, ist jedoch anderer Meinung (Abhandl. d. Berl. Acad. 1861, S. 76).

fsem Scharfsinn hat Hr. Crookes einige Reactionen des neuen Elements ermittelt; er betrachtete dasselbe als ein wahrscheinlich zur Gruppe des Schwefels gehörendes Metalloïd, allein die kleine Menge, mit welchem er operirte, erlaubten ihn nicht dasselbe zu isoliren und seiner wahren Natur nach zu erkennen.

Unsererseits haben wir versucht, den neuen Körper zu isoliren, indem wir ihn in dem Schlamm der Bleikammern aufsuchten, aus dem das Selen gewonnen war, welches mir im Spectroskop die charakteristische grüne Linie gegeben hatte. Diese Linie hat uns natürlich als Führer bei unseren Untersuchungen gedient und uns gestattet, vollkommen bestimmte krystallinische Verbindungen zu erhalten, aus denen wir das Thallium darstellten, zuerst mit Hülfe der galvanischen Säule.

Eigenschaften des Thalliums. — Das Thallium bietet alle Kennzeichen eines wahren Metalles dar und nähert sich in den meisten seiner physischen Eigenschaften sehr dem Blei. Es ist etwas weniger weifs als das Silber, es hat im frischen Bruch einen lebhaften Metallglanz. Es erscheint gelblich, wenn man es gegen einen harten Körper reibt; allein diese Farbe rührt ohne Zweifel von Oxydation her, denn das Metall, welches mittelst der Säule aus einer wäfsrigen Lösung niedergeschlagen oder in einem Strom von Wasserstoffgas geschmolzen wird, ist weifs mit einem Stich ins Blaugrau, der an das Aluminium erinnert.

Das Thallium ist weich, sehr schmiedbar: es läfst sich mit dem Nagel leicht ritzen und mit dem Messer leicht schneiden. Es färbt ab auf Papier und hinterläfst einen gelb reflectirenden Strich. Seine Dichte (11,9) ist etwas gröfser als die des Bleies. Es schmilzt bei 290° C. und verflüchtigt sich in der Rothgluth. Endlich hat das Thallium eine grofse Tendenz zum Krystallisiren, denn die durch Schmelzung erhaltenen Barren knirschen wie das Zinn beim Biegen. Allein die hervorragendste physische Eigenschaft des Thalliums, diejenige, welche nach den schönen Arbeiten der HH. Kirchhoff und Bunsen dieses metallische Ele-

Element charakterisirt, und auch zu seiner Entdeckung geführt hat, besteht in seiner Eigenschaft, der blassen Gasflamme eine grüne Farbe von grofser Fülle zu geben, und im Spectrum dieser Flamme eine einzige, eben so isolirte und eben so scharfe Linie wie die gelbe des Natriums oder die rothe des Lithiums zu liefern. Auf der mikrometrischen Scale meines Spectroskops nimmt diese Linie die Abtheilung 120,5 ein, wenn die des Natriums auf 100 liegt. Das kleinste Stückchen von Thallium oder einem seiner Salze ruft die grüne Linie mit solchem Glanze hervor, dafs sie weifs erscheint. Nach meinen Schätzungen kann noch ein Funfzig-Milliontel Gramm in einer Verbindung wahrgenommen werden.

Das Thallium läuft rasch an der Luft an und überzieht sich dabei mit einer dünnen Oxydhaut, welche das übrige Metall vor Veränderung schützt. Diefs Oxyd ist löslich, deutlich alkalisch, schmeckt und riecht ähnlich wie Kali. Durch diese Eigenschaft, wie durch seinen optischen Charakter, nähert sich das Thallium den beiden alkalischen Metallen.

Das Thallium wird vom Chor angegriffen, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei einer Temperatur über 200°. Alsdann schmilzt das Metall, wird unter Einwirkung des Gases glühend, und bildet eine gelbliche Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer etwas blasseren Masse gesteht.

Iod, Brom, Schwefel und Phosphor vermögen sich auch mit Thallium zu verbinden um Iodüre, Bromüre, Sulfüre und Phosphüre zu bilden.

Frisch bereitet, bewahrt das Thallium seinen Metallglanz unter Wasser. Es scheint dieses bei der Siedhitze nicht zu zersetzen, allein unter Beihülfe einer Säure zerlegt es dasselbe in seine Bestandtheile und entwickelt Wasserstoffgas.

Schwefelsäure und Salpetersäure greifen das Thallium am leichtesten an, besonders in der Wärme. Chlorwasser-

stoffsäure, selbst kochend, löst es nur schwierig. Unter diesen Umständen bildet es lösliche weifse Salze (Sulphat und Nitrat) die mit Leichtigkeit krystallisiren (wie die der Akademie vorgelegten Proben bezeugen) und ein wenig lösliches aber doch auch der Krystallisation fähiges Chlorür.

Das durch directe Einwirkung des Chlors oder durch Königswasser gebildete Chlorür setzt sich aus seiner wäfsrigen Lösung in Gestalt prachtvoller Lamellen ab, welche dem rhomboëdrischen Systeme anzugehören scheinen.

Zink fällt das Thallium aus den Lösungen seines Sulphats und Nitrats, und das neue Metall setzt sich in glänzenden Krystalllamellen ab.

Chlorwasserstoffsäure und die Protochlorüre geben mit denselben Lösungen einen weifsen Niederschlag von Chlorthallium, ähnlich dem Chlorsilber, aber etwas löslich im Wasser, übrigens wenig löslich im Ammoniak und unveränderlich im Licht.

Schwefelwasserstoff ist ohne Einwirkung auf die reinen Lösungen, sobald sie neutral oder sauer sind; sind sie aber alkalisch, so entsteht ein voluminöser schwarzer Niederschlag von Schwefelthallium, welcher leicht zu Boden fällt und unlöslich ist in einem Ueberschufs des Fällmittels.

Kali, Natron und Ammoniak scheiden das Thallium nicht aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure und Salpetersäure ab.

Natürliches Vorkommen und Gewinnung. — Das Thallium kann nicht als sehr selten in der Natur vorkommend betrachtet werden. Es existirt nämlich in vielen Schwefelkiesarten, die man gegenwärtig in bedeutenden Massen verarbeitet, hauptsächlich zu der Schwefelsäurefabrikation. Ich erwähne namentlich der belgischen Schwefelkiese von Theux, Namur und Philippeville. Ich habe es auch in mineralogischen Exemplaren von Nantes und von Bolivien in Amerika gefunden.

Genau genommen könnte man das Thallium aus diesen Schwefelkiesen gewinnen; aber viel einfacher ist die Darstellung desselben aus den Absätzen in den Bleikammern,

wo es sich bei der Bereitung der Schwefelsäure in relativ beträchtlichen Mengen ansammelt. Aus diesen Ablagerungen habe ich durch eine Methode, die ich in meiner Abhandlung kennen lehren werde, Thalliumchlorüre gewonnen, die den Ausgangspunkt meines Studiums des neuen Metalls und seiner Verbindungen geworden sind.

Was das Metall selbst betrifft, so kann man es aus seinen Salzverbindungen gewinnen entweder durch die zerlegende Wirkung des galvanischen Stroms, oder durch Fällung mittelst Zink oder durch Reduction mit Kohle in einer höheren Temperatur.

Die kleine Barre von 14 Grm., welche ich die Ehre habe der Akademie vorzulegen, wurde ganz mittelst einer Säule von einigen Bunsen'schen Elementen dargestellt, anfangs aus Chlorüren, die ich zuerst erhalten hatte, später aus krystallisirtem Sulphat, welches direct durch Lösung dieses Thalliums in reiner Schwefelsäure gebildet worden war.

XI. *Beiträge zur Spectral-Analyse;* von *Alexander Mitscherlich.*

(Aus einer vom Hrn. Verf. mitgetheilten Druckschrift, die aufserdem noch verschiedene rein chemische Arbeiten desselben enthält.)

Bei einer Untersuchung durch Spectral-Analyse bemerkte ich bei einer Substanz, die Baryt enthielt, zwei helle, grüne Streifen, die bei Abwesenheit von allen anderen Linien, auf ein neues Metall hinzudeuten schienen.

Nähere Untersuchungen ergaben, dafs, wenn man eine Auflösung von Chlorbarium mit Salmiak spectralanalytisch untersucht, man diese beiden Linien zuweilen ganz allein, oft in Gemeinschaft mit den anderen Bariumlinien beobachtet.

Diese Erscheinung erklärte sich durch einen Versuch, den ich nach der Beschreibung des Apparates, dessen ich mich bei diesen Untersuchungen bediente, anführen werde.

Man hatte bei den spectralanalytischen Untersuchungen bis jetzt den Nachtheil, dafs man keine constante, intensive Flamme erhalten konnte. Die Substanzen auf einem Platindraht in die Flamme gehalten, geben ein schnell vorübergehendes, nicht sehr intensives Licht. Mit Lösungen getränkte Kohlen geben eine sehr lichtschwache und ebenfalls nicht constante, Flamme. Um eine mehrere Stunden lang constante, intensive Flamme zu erhalten, benutzte ich folgende Vorrichtung.

In oben zugeschmolzenen Gläschen *a* (Fig. 1 Taf. IV), die unten umgebogen sind und in eine schmale Röhre *b* auslaufen, ist die Auflösung der Substanz enthalten, die zu den Spectraluntersuchungen angewendet werden soll. In der Röhre *b* befindet sich ein Bündel von ganz feinen Platindrähten *c*, die fest mit einem Platindraht umwickelt und durch Biegung des Bündels in die Röhre hineingeklemmt sind. Dieses Bündel zieht vermöge der Capillarität neue Flüssigkeit an die Stelle der verdampften.

In dem Gestell *d* (Fig. 2), in dem die Gläser *a* stehen, ist an der unteren Fläche ein runder Stab *e* befestigt, welcher in die Hülse *f* hineinpafst. Es läfst sich dadurch *d* um seine Axe drehen, und man kann so die verschiedenen Platindrahtbündel *c* in die Gasflamme bringen. *g* sind Schlitze, die das Einstellen der Röhren erleichtern; *h* ist ein gewöhnlicher Bunsen'scher Brenner.

Füllt man die Gläser *a* mit einer Auflösung von den Substanzen, die untersucht werden sollen, so werden die Platindrahtbündel bald mit der Substanz angefüllt, und verlieren dadurch die Fähigkeit Wasser, das durch sein Verdampfen bei den Erdarten die Spectra hervorbringt, aufzusaugen. Um die Capillarität des Platinbündels stets wirksam zu erhalten, setzte ich zu den Lösungen essigsaures Ammoniak hinzu. Es vergröfsert dieses die Intensität der Flamme bedeutend und bewirkt dadurch, dafs es verbrennt,

ein Herumwerfen der zu untersuchenden Substanz, was eine vollständige constante und intensive Flamme erzeugt. Eine Mischung von 20 Theilen einer 15 Proc. enthaltenden Lösung von essigsaurem Ammoniak und 1 Theil der concentrirten Salzlösung habe ich als am vortheilhaftesten gefunden. Man muſs auf die Stellung der Platinbündel achten, damit nicht zu viel und auch nicht zu wenig Flüssigkeit in dieselben gelange.

Stellt man den Apparat, wenn man ihn nicht benutzt, unter eine Glasglocke, so sind die Lösungen vor dem Verdampfen des Wassers in den Platinbündeln geschützt. Bei der Gröſse der Gläschen, die ich anwandte, hatte ich während zwei Stunden eine vollständig andauernde, sehr helle Flamme.

Will man zwei Spectra vergleichen, die nicht complicirt sind, so bringt man zwei Drahtbündel von daneben stehenden Gläschen, in denen die Flüssigkeiten enthalten sind, in die Flamme zugleich hinein. Sind die Spectra complicirt oder verhindern andere Umstände sie in einer Flamme zu vereinigen, so stellt man die beiden Flammen hinter einander vor den Spalt und bringt über den vorderen Brenner ein Blech von der Form *a* (Fig. 3 Taf. IV), das etwas breiter ist als die Flamme, und trennt so beide Flammen vollständig. Bei *b* ist die Mitte; die demselben ferner stehende Flamme schickt über *b* hinweg ihr Licht in den Spalt.

Der Apparat hat neben der constanten Flamme und der grofsen Lichtintensität derselben den Vortheil, dafs die einzelnen Flammen zu jeder Zeit und ohne Vorbereitung nach einander vor den Spalt gebracht werden können.

Befindet sich in einem Gläschen *a* eine Lösung von 1 Theil essigsaurem Baryt mit 10 Theilen essigsaurem Ammoniak versetzt, die das Bariumspectrum sehr intensiv zeigt, in einem daneben stehenden Gläschen aber Salzsäure, und bringt man, während das Spectrum des Bariums beobachtet wird, das Platinbündel mit der Salzsäure oberhalb des Drahtes, der die Bariumflamme giebt, in die Flamme, so ver-

schwindet augenblicklich das Bariumspectrum, und es bilden sich die beiden erwähnten grünen Linien, die Fig. 4 Taf. IV aufgezeichnet sind.

Dasselbe Spectrum erhält man viel bequemer, wenn man eine Mischung von 1 Theil einer concentrirten Chlorbariumlösung mit 20 Theilen einer Salmiaklösung und 20 Theilen einer Salzsäure, die ungefähr 20 Proc. Chlorwasserstoff enthält, in die Gläschen bringt.

Wendet man, statt des Chlorbariums, Chlorstrontium oder Chlorcalcium an, so bekommt man die in Fig. 4 Taf. IV aufgezeichneten Spectra [1]), die von den gewöhnlichen sehr verschieden, aber sehr selten ganz frei von ihnen zu erhalten sind. Ob die Linie *a* des Strontiumspectrums auch dem neuen Spectrum angehöre, kann ich nicht entscheiden, denn diese Linie habe ich nie zum vollständigen Verschwinden bringen können. Auch in dem gewöhnlichen Strontiumspectrum sah ich die Streifen *a* in der Mitte mit einer hellen Linie.

Die Flammen dieser neuen Spectra haben schon dem Ansehen nach eine etwas andere Färbung als die gewöhnlichen; besonders schön ist die des Strontiums, die wenig von der Lithiumflamme verschieden ist.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs das Spectrum der Metalle der alkalischen Erden ein anderes ist als das der Chlormetalle derselben, denn eine Veränderung einzelner Linien des Spectrums durch Salmiak ohne chemische Wirkung findet nicht statt, weil das Spectrum, wenn man das Licht der gewöhnlichen Flammen durch eine Flamme, die Salmiak enthält, gehen läfst, nicht verändert wird.

Es lag nahe auch die Spectra der mit anderen einfachen

1) Eine colorirte Abbildung sowohl von diesen Spectren als auch von denen des Kupfers, des Chlor- und Iodkupfers, welche ich dem Hrn. Verf. verdanke, getreu wieder zu geben, wurde leider durch die Kostspieligkeit ihrer Ausführung in Farbendruck vereitelt. Die Skizze in Fig. 4 wird indefs einen ungefähren Begriff von den beschriebenen Erscheinungen geben, wenn man sich merkt, dafs die hellen Räume und Linien links von *D* eine mehr oder weniger rothe Farbe besitzen, die zwischen *D* und *F* eine gelbe oder grüngelbe und die rechts von *F* eine blaue. *P.*

Körpern verbundenen Metalle der Erdarten zu untersuchen. Ich suchte mir deshalb das Spectrum von Iodbarium, Iodcalcium, Iodstrontium durch Iodwasserstoffammoniak, von Schwefelbarium, Schwefelcalcium durch Schwefelwasserstoffammoniak, von Fluorbarium, Fluorcalcium durch Fluorwasserstoffammoniak zu verschaffen, erhielt aber entweder kein Spectrum, wenn die Salze nicht flüchtig waren, oder das gewöhnliche Barium-, Strontium- oder Calciumspectrum, indem die Salze durch den Kohlenstoff oder Wasserstoff der Flamme zersetzt wurden.

Da letztere Untersuchungen zu keinem Resultat führten, so untersuchte ich andere Metalle mit einfachen Körpern verbunden. Ich habe das Spectrum des Kupfers, des Chlor- und Iodkupfers aufzeichnen lassen, man sieht Fig. 4 Taf. IV auf den ersten Blick bei grofser Verschiedenheit doch eine gewisse Aehnlichkeit in den Spectren. Bei den Iod- und Chlorverbindungen treten statt der unklaren Spectren der Metalle mehr scharfe Linien auf.

Das Kupferspectrum erhielt ich durch eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in Essigsäure, das Chlorkupferspectrum dadurch, dafs ich die Verbindung von Kupferchlorid mit Chlorwasserstoffammoniak in ein kleines Platinnetz brachte und dieses in die Flamme hielt, und das vom Iodkupfer, indem ich Iodkupfer mit einer Lösung von Iodwasserstoffammoniak in das Platinnetz brachte. Schwefelkufer giebt kein Spectrum.

Das Chlorkupferspectrum zeigte neben den aufgezeichneten ab und zu feine, helle Linien in Grün, die besonders auftraten, wenn ich statt der Verbindung des Kupferchlorids mit Salmiak, nur Kupferchlorid anwandte; ebenso bildeten sich ab und zu bei dem Iodkupferspectrum etwas andere Linien. Es läfst sich diefs dadurch erklären, dafs Kupferchlorid und Kupferchlorür verschiedene Spectra haben, und dafs bei überschüssigem Chlor oder niedriger Temperatur nur das Kupferchloridspectrum entsteht, während bei nicht überschüssigem Chlor oder höherer Temperatur beide Spectra zugleich auftreten.

Auch eine Thatsache darf ich nicht unerwähnt lassen. Es verschwinden nämlich Linien durch Hineinbringen von mehreren Substanzen in dieselbe Flamme, so z. B. wenn man zur Flamme des Chlorstrontiums das Platinnetz mit der Verbindung von Kupferchlorid mit Salmiak bringt, so verschwindet die blaue Linie des Chlorstrontium.

Um die Spectra von Chlornatrium und Chlorkalium mir zu verschaffen machte ich folgende Versuche. Bei einer Mischung von 1 Theil Chlorkalium mit 10 Theilen einer concentrirten Salmiaklösung und 10 Theilen Salzsäure zeigte sich nur die fast unvermeidliche Natriumlinie, während eine viel verdünntere Lösung von einem Kalisalz ein deutliches Kaliumspectrum zeigte. Dasselbe wurde durch einen zweiten Versuch bestätigt. Bringt man in eine Flamme, die das Kaliumspectrum zeigt, ein Drahtbündel mit Salzsäure und einer Auflösung von Salmiak, so verschwindet sogleich das Spectrum.

Chlornatrium konnte mir, auf diese Weise untersucht, nicht den genügenden Erfolg geben, weil diese Reaction des Natriums zu scharf ist, und schon die geringsten Spuren des Metalls die Natriumlinie hervorbringen. Es wurde deshalb getrocknetes Chlornatrium in eine Porcellanröhre, die von beiden Seiten durch Glasplatten verschlossen war, gebracht und durch eine Temperatur der starken Rothgluth verflüchtigt. Weder die glühenden Chlornatriumdämpfe noch ein Licht, das ich durch die Röhren fallen liefs, gaben die Natriumlinie. Es hat demnach weder das Chlorkalium noch das Chlornatrium ein Spectrum.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs die Metalle weder überhaupt in allen Verbindungen ein Spectrum geben, noch in den Verbindungen, die ein Spectrum haben, stets dasselbe zeigen, sondern dafs das Spectrum davon abhängig ist, ob das Metall dasselbe hervorbringt, oder welche Verbindung erster Ordnung es erzeugt. Ferner kann man wohl mit Recht den Schlufs aus diesen Versuchen ziehen, dafs jede Verbindung erster Ordnung, wenn sie ein Spectrum hat, das aber natürlich nicht durch Zersetzung der

Verbindung durch die Flamme erzeugt seyn darf, ein eignes Spectrum besitzt. Wir kannten bis jetzt nur meist die Spectra der Metalle, weil letztere so leicht durch die Flamme reducirt werden.

Man nahm bisher an, dafs die Metalle, in welchen Verbindungen sie auch vorkommen, immer dasselbe Spectrum zeigen; da dieses nach den angeführten Untersuchungen nicht der Fall ist, so mufste entschieden werden, ob das gewöhnliche Spectrum durch das Metall selbst oder durch die Sauerstoffverbindung desselben hervorgebracht werde, da nach meinen Untersuchungen die Verbindungen der Oxyde stets dasselbe Spectrum geben. Um diefs zu entscheiden wurde folgender Versuch angestellt.

In einem Porcellanrohr, das von beiden Seiten durch Glasplatten verschlossen war, befand sich Natron. Das Rohr wurde in einem Zugofen bis zur Rothgluth erhitzt, und sowohl die Dämpfe selbst, als auch das hindurchgehende Licht spectralanalytisch untersucht. Weder die helle noch die dunkle Natriumlinie waren sichtbar. Kohlensaures Natron, auf dieselbe Weise untersucht, zeigte ebenfalls keine Natriumlinie. In einer andern Porcellanröhre, deren Enden durch eingegypste Glasplatten verschlossen waren, befand sich so vor der Oxydation geschützt eine gröfsere Quantität Natrium. Bei schwacher Rothgluth zeigte sich die Natriumline sehr klar und deutlich, und zwar bei durchfallendem Lichte vollständig schwarz, bei Beobachtung der glühenden Dämpfe ziemlich hell.

Es folgt aus diesem Versuche, dafs in den Flammen, die durch Natriumverbindungen erzeugt werden, das Natriummetall als solches die Linie hervorbringt; und ferner kann man daraus schliefsen, da Natrium fast die gröfste Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, dafs alle Spectra, die aus Sauerstoffverbindungen entstehen, die Spectra der Metalle selbst sind.

Wie eine solche Reduction stattfindet, ist mir nicht gelungen durch Versuche nachzuweisen. Da eine Wasserstoffflamme in Berührung mit Natriumverbindungen das Na-

triumspectrum giebt, so leitete ich über Natron in einer rothglühenden Porcellanröhre Wasserstoff, erhielt aber kein Spectrum, wahrscheinlich weil diese Reduction erst bei höherer Temperatur stattfindet.

Nach diesen Versuchen kann man die chemische Verwandtschaft der einfachen Körper zu einander bei der Temperatur der Sonnenatmosphäre spectralanalytisch ermitteln. Würde man z. B. das Spectrum einer Chlorverbindung eines Metalls der alkalischen Erden in dem Sonnenlichte beobachten, so würde man daraus schliefsen müssen, dafs dieses Metall bei einer solchen Temperatur gröfsere Verwandtschaft zum Chlor hat als Natrium und Kalium, da diese als Metalle in der Sonnenatmosphäre enthalten sind. Und auch umgekehrt wird man von den chemischen Verbindungen, die in der Sonnenatmosphäre vorhanden sind, auf die Temperatur letzterer schliefsen können, wenn wir je im Stande seyn werden, eine derselben sich nähernde Temperatur zu erreichen.

Aus der Thatsache, dafs Natrium als Metall in der Sonnenatmosphäre vorkommt, folgt, dafs kein freier, elektronegativer Körper wie Sauerstoff, Schwefel usw. in der Sonnenatmosphäre enthalten ist, und nicht einmal soviel von denselben, um alles Natrium zu binden. Daraus ergiebt sich, dafs alle Metalle, die durch Natrium aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden, in der Sonnenatmosphäre unverbunden enthalten sind.

Chlor, Brom, Iod, Phosphor usw. werden sich vielleicht durch die neuen Spectra in der Sonnenatmosphäre nachweisen lassen.

Andrerseits läfst sich aber aus der Abwesenheit der Linien eines Metalles im Spectrum des Sonnenlichtes nicht auf die Abwesenheit desselben in der Sonnenatmosphäre schliefsen; denn es können Metalle, wie z. B. Lithium, mit einem einfachen Körper verbunden in der Sonnenatmosphäre vorhanden seyn, ohne dafs diese Verbindung ein Spectrum zu geben brauche.

Es sind in der letzten Zeit mehrere neue Linien in den

Spectren aufgefunden worden, zu denen man die einfachen Körper nicht hat finden können. Es ist wohl wahrscheinlich, dafs sich solche Linien auf Verbindungen erster Ordnung der bekannten Metalle werden zurückführen lassen. Es kann hier natürlich nicht vom Caesium und Rubidium die Rede seyn, durch deren epochemachende Entdeckung Bunsen ein neues Feld der Wissenschaft eröffnet hat, da diese Metalle und ihre Verbindungen von demselben untersucht worden sind.

Berlin, im März 1862.

XII. *Vorläufige Mittheilung über das Durchbrechen von Glas mittelst Reibungselektricität; von W. Holtz in Berlin.*

Durch die überraschenden Leistungen der Ruhmkorff'schen Inductions-Apparate hat das Durchbrechen von Glas mittelst Elektricität ein neues wissenschaftliches Interesse gewonnen. Da die Bedingungen, unter welchen dasselbe erfolgt, noch nicht genügend bekannt sind, so hielt ich diesen Gegenstand einer speciellen Untersuchung werth. Hierzu schien mir indessen die Reibungselektricität, weil sie eine gröfsere Mannigfaltigkeit der hier voraussichtlich obwaltenden Verhältnisse darbietet, ein geeigneteres Mittel.

Bedeutende Glasdicken sind bisher, so viel ich weifs, mittelst Reibungselektricität nicht durchbrochen worden [1]). Einige Versuche, welche ich zu diesem Zweck mit der Batterie anstellte, zeigten mir auch bald, dafs mit gebundener Elektricität diefs nicht zu erreichen sey. Günstigeren Er-

1) Durch die Güte des Hrn. Prof. Poggendorff habe ich erfahren, dafs Kortum (Magazin für das Neueste aus der Physik und Naturgeschichte von Lichtenberg; Bd. VII (1791) St. 2 S. 5) Glasplatten bis $\frac{1}{3}$" Dicke mittelst des elektrischen Funkens durchbrochen hat.

folg hatte eine gröfsere Reihe von Versuchen mit der freien Elektricität des Conductors. Die Methode, deren ich mich hierzu bediente, machte anfangs Schwierigkeiten in Betreff der Isolirung. Zur vollständigen Isolirung der Elektroden bedurfte es sogar eines besonderen Apparats.

Nach einigen Bemühungen gelang es mir indessen, einen bequemen und zugleich zuverlässigen Apparat der Art zu construiren, mit Hülfe dessen ich jetzt eine Glasplatte von $1\frac{1}{4}$" Dicke durchbrechen kann.

Es möchte von Interesse seyn, dieſs mittelst Reibungselektricität gewonnene Resultat mit den diesen Gegenstand betreffenden Leistungen der Ruhmkorff'schen Inductions-Apparate zu vergleichen. Ich will daher, da man die Stärke dieser Apparate nach dem Maximum ihrer Schlagweite zu beurtheilen pflegt, erwähnen, dafs die Funken, welche ich bei einem Conductor von 6 □' Oberfläche unter den günstigsten Bedingungen von meiner Maschine erhielt, die Länge von 11" nicht überschritten.

Eine ausführliche Beschreibung der Methode, sowie eine specielle Mittheilung der Versuche behalte ich mir vor, da ich mit der Lösung mancher diesen Gegenstand betreffenden Fragen noch beschäftigt bin.

XIII. *Ueber die Gegenwart des Rubidiums in einer gewissen Zahl von Vegetabilien; von Hrn. L. Grandeau.*

(*Compt. rend. T. LIV, p.* 1057.)

In der Sitzung vom 24. Febr. d. J. hatte ich die Ehre, die Resultate meiner Untersuchungen über die Gegenwart des Rubidiums in den Salzen der Runkelrübe und in den Mutterlaugen von deren Behandlung zur Gewinnung des Chlorkaliums, der Akademie vorzulegen. Seitdem habe ich die-

ses Studium fleifsig fortgesetzt, sowohl im Laboratorium der höheren Normalschule als in der wichtigen Branntweinbrennerei des Hrn. Lefebvre zu Corbehem (*Dep. Pas-de-Calais*), der die Güte hatte, mir alle zur Gewinnung des Chlorrubidiums nöthigen Materialien im gröfsten Maafsstabe zur Verfügung zu stellen.

Dank diesen Gefälligkeiten, besitze ich gegenwärtig 400 Grm. reines Chlorrubidium, wovon die Hälfte, nach meinen Angaben, von Hrn. Martel, einem jungen sehr geschickten Chemiker in der Fabrik des Hrn. Lefebvre dargestellt wurde.

In einer folgenden Sitzung werde ich der Akademie die neuen Rubidiumsalze vorlegen, welche ich aus der Chlorverbindung darstellen konnte. Ich werde dabei die von mir zur Gewinnung dieser Verbindung angewandten Verfahrungsarten beschreiben und mittelst einiger Zahlen nachweisen, dafs die jährlich von der Runkelrübe einem Hectare Land entzogene Menge Rubidium aus agronomischen Gesichtspunkten nicht zu vernachlässigen ist.

Heute werde ich der Akademie einige neue Resultate vorlegen, welche die grofse Verbreitung des Rubidiums in der Natur einleuchtend machen. Nachdem ich das neue Metall in den bekanntlich sehr kalireichen Salzen der Runkelrübe angetroffen, schien es mir interessant, sie in den Vegetabilien aufzusuchen, welche sich wegen der Leichtigkeit, mit der sie dem Boden Kali entziehen, mehr oder weniger der Runkelrübe nähern. Ich begnüge mich in diesem Auszuge mit Angabe der analytischen Resultate, zu denen ich geführt wurde, die Methoden der Abscheidung und Bestimmung meiner Abhandlung vorbehaltend.

I. *Taback.* — Meine Analysen erstrecken sich bisjetzt nur auf Blätter von Kentucky und Havana. Hr. Schlösing, Director der »*Ecole d'application des tabacs*« hatte die Güte, eine gewisse Menge Wasser, das zu längerem Waschen von Kentucky-Blättern gedient hatte, in seinem Laboratorium zur Trockne eindampfen zu lassen. Der geglühte Rückstand lieferte eine ziemlich weifse, schwam-

mige und kalireiche Salzmasse. Bei der Spectralanalyse zeigte diese Salzmasse die charakteristischen Linien des Kalks, Lithiums, Kaliums und Rubidiums. Die Menge des Lithiums ist sehr gering, die des Rubidiums dagegen beträchtlich.

Havanablätter erster Güte wurden vorsichtig eingeäschert; ihre Asche gab bei der Analyse genau dieselben Resultate, wie die Kentuckyblätter.

2. *Kaffe* und *Thee*. — Kaffee und Thee mit Vorsicht vollständig eingeäschert, hinterliefsen kalireiche Aschen; nach zweckmäfsiger Behandlung erwies die Analyse in jeder dieser Aschen beträchtliche Mengen Rubidium und eine Spur von Lithium. Der Kaffe ist viel reicher an Rubidium als der Tabak.

3. *Weintrauben* (Roher Weinstein). — Hr. Kestner in Thann hatte die Gefälligkeit mir auf meine Bitte Mutterlauge von der Behandlung des rohen Weinsteins zu übersenden. Nachdem dieselbe von den darin enthaltenen organischen und anderen fremdartigen Stoffen befreit worden, wurden die Rückstände der Spectralanalyse unterworfen. Ich konnte mit Sicherheit Rubidium darin nachweisen, aber in sehr geringer Menge.

Durch vorstehende Thatsachen scheint es mir wohl erwiesen zu seyn, dafs das Rubidium eins der verbreitetsten Elemente in der Natur ist. Vegetabilien der verschiedensten Art und der fernsten Herkunft entziehen es dem Boden. Aus meinen Untersuchungen geht überdiefs hervor, dafs die Gegenwart des Rubidiums nicht nothwendig an die des Lithiums gebunden ist, wie man aus den Analysen der Mineralien und Wässer, in denen Hr. Bunsen dieses Metall entdeckt hat, schliefsen könnte. Ich mufs hinzufügen, dafs andere Vegetabilien, deren Aschen ich untersuchte, mir kein Rubidium zu enthalten schienen, wiewohl mehre derselben reich an Kali sind. Ich führe namentlich als solche an: Raps, Cacao, Rohrzucker und einige Tangarten.

Nachdem die Verbreitung des neuen Metalls durch die eben erwähnten Untersuchungen aufser Zweifel gesetzt ist,

hat es offenbar Interesse unter diesem speciellen Gesichtspunkt die Bodenarten zu studiren, auf welchen die angeführten Vegetabilien wachsen. Ich unternahm in dieser Absicht Versuche und Analysen, die ich so fleifsig verfolgte als es die Natur dieser an sich langwierigen und feinen Studien erlaubte. Ich habe mich nur dazu verstanden, der Akademie die vorstehenden unvollständigen Resultate vorzulegen, um mir die Möglichkeit zu sichern, dergleichen sehr zeitraubende und mit wirklichen Schwierigkeiten verknüpfte Arbeiten ungezwungen verfolgen zu können.

XIV. *Apparate, um Veränderungen in Gröfse und Richtung der Schwerkraft sichtlich und mefsbar zu machen; von Perrot.*

(*Compt. rend. LIV*, 728.)

Wenn man an eine sehr lange schraubenförmige Feder eine Schale aufhängt und ein Gewicht in dieselbe legt, so entstehen zugleich zwei Effecte: Senkung und Drehung der Schale. Vernachlässigt man die Senkung, so glaube ich, sagt Hr. P., aus meinen Versuchen schliefsen zu können, dafs man mittelst einer Feder von einigen Metern Länge und sehr geringem Durchmesser eine Veränderung von 0,01 Millimeter der Schwerkraft, d. h. eine Wirkung zehn Mal geringer als das Maximum der des Mondes werde nachweisen können.

Ein anderer Apparat ist folgender. Man denke sich zwei Befestigungspunkte genau in derselben Verticale, 2 Meter aus einander, befestige an dem oberen, mittelst eines sehr dünnen Drahts von 1 Meter Länge, einen ungleicharmigen Hebel, und erhalte diesen in horizontaler Lage durch einen anderen Draht, der vom Ende des kürzeren Armes zum unteren Festpunkt führt.

In dieser Lage wird offenbar der Hebel, abgerechnet den Torsionswiderstand, den man ja beliebig schwächen kann, in horizontaler Ebene drehbar seyn und in jedem Punkt stehen bleiben, weil der Schwerpunkt weder steigt noch sinkt. Wenn sich aber die Richtung der Schwerkraft ändert, ist nur an zwei Punkten der Circonferenz Gleichgewicht vorhanden, ein stabiles und ein instabiles. Diese beiden Punkte liegen im Durchschnitt der Drehungsebene mit der Ebene, gelegt durch die beiden Befestigungspunkte und die neue Richtung der Schwerkraft.

Eine sehr geringe Ablenkung in der Richtung der Schwerkraft wird sich demnach durch eine Drehung des Hebels verrathen, die bis zu 180° gehen kann. Ich habe nach diesen Grundsätzen, sagt Hr. P., einen Apparat im Groben ausgeführt und obwohl die Drähte nur 20 Centm. lang waren, schien er mir empfindlicher zu seyn als eine vortreffliche Libelle, die bei einer Verschiebung von 3 Mllm. nur eine Ablenkung von 1″ angab.

XV. *Lithium und Strontium im Meteorstein vom Capland.*

Als Hr. Dr. Engelbach diesen Meteorstein [1]) mit rauchender Salzsäure digerirte, die Flüssigkeit eindampfte, den Rückstand mit Wasser aufnahm, zeigte der abfiltrirte lösliche Antheil (ohne vorläufige Abscheidung des beträchtlichen Eisengehalts) eingetrocknet und spectroskopisch geprüft: 1) Intensiv die Natronlinie, 2) sehr schwach die Linien $K\alpha$ und $Li\alpha$, 3) das vollständige Kalkspectrum und 4) wenig intensiv die Linien Sr, α, β, γ. (Mittheilung vom Dr. Buchner in Giefsen).

1) Welcher schon von Harris untersucht ward (Sitzungsb. d. Wiener Acad. XXXV, 8).

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstr. 47.